

# THERMODYNAMIK UND STATISTIK

31 636 Theoretische Physik IV (Lehramt)  
– Sommersemester 2001 –

von

Hans-Jürgen Wünsche

Institut für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin  
Invalidenstr. 110

Tel: 2093 7649  
email: ede@physik.hu-berlin.de

www.physik.hu-berlin.de → forschung → Physikalische Grundlagen der Photonik → Mitarbeiter

19. Juli 2001

## Vorwort

Ich habe mir wieder vorgenommen, jeweils nach jeder Vorlesung eine Kurzfassung meines Manuskripts ins Netz zu stellen. Dies soll den Studierenden ermöglichen, ihre Mitschriften zu kontrollieren und evtl. zu ergänzen. Es ist aber kein Ersatz für die Vorlesungsteilnahme, die Mitschrift überhaupt und die Benutzung von Büchern.

Im Diplomstudiengang werden etwa 10 SWS Thermodynamik / Statistische Physik gelehrt. Davon in der Theoretischen Physik 2 SWS Vorlesung Thermodynamik und 4 SWS Vorlesung Statistische Physik. Sie haben in Ihrem Lehramtsstudium die Thermodynamik bereits in der Experimentalphysik des Grundstudiums kennengelernt. Es läge deshalb nahe, die nur 2 SWS Vorlesung im Rahmen der Theoretischen Physik des Hauptstudiums Lehramt vollständig für die Statistische Physik zu verwenden und die Thermodynamik nur als deren Ergebnis zu behandeln. Nach einiger Überlegung und Konsultation meiner Vorgänger werde ich aber doch mit einem eigenständigen Teil zur phänomenologischen Thermodynamik beginnen. Einmal, um Sie bei Bekanntem abzuholen. Zum anderen, um die eigenständige Bedeutung der phänomenologischen Thermodynamik nicht zu verwischen. Außerdem braucht man thermodynamische Relationen zur Interpretation der wunderbaren Resultate der Statistik. In diesem Teil werden Sie die Methode der thermodynamischen Potentiale neu kennenlernen, die in der Experimentalphysik nicht behandelt wurde. Im zweiten Teil wird die auf der Mechanik beruhende klassische Statistik nicht behandelt, sondern gleich gedanklich von abzählbaren Quantenzuständen ausgegangen.

Ein Wort zur Literatur. Für die phänomenologische Thermodynamik kann ich den Klassiker Planck [1] empfehlen. Bei der Statistik will ich mich weitgehend am Kittel [2] orientieren, z.T. auch am Landau/Lifshitz [3]. Ausführlich und ergänzt mit Aufgaben ist alles (und noch viel mehr) auch in den bekannten Lehrbüchern von Nolting [4, 5] zu finden.

Berlin, am 17.04.2001

HJW.

## Literatur

- [1] Max Planck, "Vorlesungen über Thermodynamik", de Gruyter, Berlin
- [2] Charles Kittel und Herbert Krömer, "Physik der Wärme", R. Oldenbourg Verlag, München Wien, 1993.
- [3] L.D.Landau und E.M.Lifschitz, "Lehrbuch der Theoretischen Physik, Bd.V: Statistische Physik", Akademie-Verlag, Berlin
- [4] W. Nolting: "Grundkurs Theoretische Physik 4: Spezielle Relativitätstheorie und Thermodynamik", Vieweg, Braunschweig 1997
- [5] W. Nolting: "Grundkurs Theoretische Physik 6: Statistische Physik", Vieweg, Braunschweig 1997

Gep plante Gliederung, die natürlich im Verlaufe des Semesters präzisiert wird:

### **A: Phänomenologische Thermodynamik**

- Einführung
- Temperatur (nullter Hauptsatz)
- Erster Hauptsatz: Wärme als Energieform
- Zweiter Hauptsatz: Richtung thermodynamischer Prozesse
- Thermodynamische Potentiale

### **B: Statistische Thermodynamik**

- Grundbegriffe und -Annahmen
  - Thermischer Kontakt: Temperatur & Entropie
  - System im Wärmebad: Boltzmannverteilung
  - Systeme mit Teilchenaustausch: chemisches Potential
  - Fermionen- und Bosonenstatistik
- in diesem Kapitel auch Quantentheorie von Mehrteilchensystemen  
(Überhang vom Wintersemester)

## Teil I

# Phänomenologische Thermodynamik

## 1 Einführung

Sie kennen die Thermodynamik bereits aus der Experimentalphysik.

Ich kann ihre Grundzüge deshalb gedrängt darstellen.

Sie ist recht allgemeingültig und auf viele makroskopischen Systeme anwendbar.

Für die Darlegung ist ein relativ konkretes Modell eines thermodynamischen Systems günstig.

Unser Modellsystem ist ein Gas.

Dies sei in einen Kasten eingescherrt.

Dessen Volumen  $V$  sei vermöge eines Kolbens veränderbar.

Dazu ist eine Kraft  $F$  nötig, der Kolben übt den Druck  $p = F/\text{Kolbenfläche}$  auf das Gas aus.

Das ganze befindet sich in Wärmekontakt mit einer Flüssigkeit der Temperatur  $T$  in einer riesigen Badewanne, dem Wärmebad.

Bei Bedarf möge der Wärmeaustausch auch unterbunden werden können.

Die Thermodynamik behandelt

- makroskopische Zustände des Systems (Gases)
- Änderung der Zustände durch thermodynamische Prozesse (z.B. Kompression, Wärmezufuhr)

Fundament der phänomenologischen Thermodynamik sind Erfahrungstatsachen, die als Hauptsätze formuliert werden:

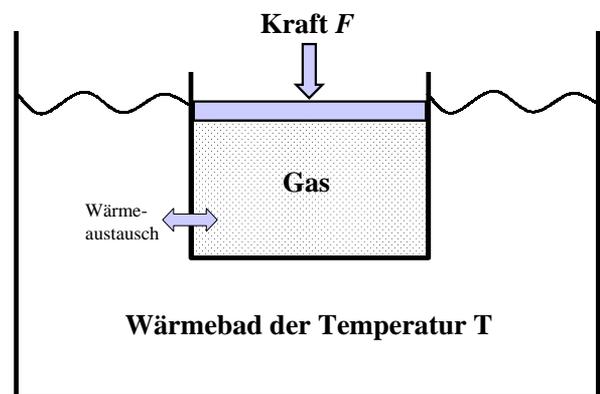
0. HS: warm-kalt  $\rightarrow$  Temperatur

1. HS: Wärme ist eine Energieform  $\rightarrow$  Erhaltungssatz

2. HS: Wärme fließt von selbst nur von warm nach kalt  $\rightarrow$  Entropie

3. HS: Universelles Verhalten bei  $T \rightarrow 0$

Die statistische Thermodynamik liefert eine mikroskopische Begründung der Erfahrungswerte und Methoden zur Berechnung thermodynamischer Systeme.



## 2 Temperatur (nullter Hauptsatz)

### 2.1 Thermodynamisches Gleichgewicht

Erfahrung: Wenn man das Gas oder die Umgebungseinflüsse (Kraft, Wärmebad) konstant sind, geht es in einen unveränderlichen Zustand über, das thermodynamische Gleichgewicht.

Anmerkung: – das passiert nur makroskopisch  
– mikroskopisch wimmeln die Gasteilchen heftig herum.

Nur Gleichgewichtszustände sind Gegenstand der klassischen Thermodynamik<sup>1</sup>.

Gleichgewichtszustände werden auch als thermodynamische Zustände bezeichnet, oft nur kurz als Zustände.

Kann man sie genauer charakterisieren? ... Ja, durch

### 2.2 Zustandsvariablen

Je nach äußeren Bedingungen kann ein System verschiedene (Gleichgewichts-) Zustände annehmen. Diese lassen sich durch wenige Kenngrößen charakterisieren:

#### Druck $p$

räumlich konstant, ansonsten Ausgleichsvorgänge und damit (noch) kein Gleichgewicht.

#### Volumen $V$

äußere Variable, durch den Behälter bestimmt.

#### Stoffmenge

- bei einem Gas ist die Teilchenzahl  $N$  ein sinnvolles Maß.
- oder die Molzahl  $\nu = N/N_A$ ,  
wo  $N_A = 6.022 \dots \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  Avagadro-Konstante.
- oder man betrachtet 1 mol eines Gases,  
unter Normalbedingungen etwa 22l, typische makroskopische Menge.

#### Temperatur $T$

im Gleichgewicht räumlich konstant, ansonsten Ausgleichsvorgänge ...

Temperatur ist ein Basisbegriff der Thermodynamik

so ungefähr weiß jederman was das ist

im folgenden wird ihr Begriffsinhalt schrittweise präzisiert

Für unser Modellsystem Gas reichen diese 4 Zustandsvariablen.

$p, T$  sind intensive Zustandsvariable: jedes Teilsystem hat (im Gleichgewicht) gleiche Werte.

$V, N$  sind extensive Zustandsvariable: sie sind die Summe der Werte aller Teilsysteme. Ihr Quotient  $V/N$  ist eine intensive Größe, in der phänomenologischen Thermodynamik nutzt man oft das

Molvolumen  $v = N_A \times V/N = V/\nu$ .

Zustände (eines Gases) mit gleichen Werten für  $p, v$  und  $T$  sind gleich, Zustand =  $f(p, v, T)$ .

Nun etwas mehr zum Begriff Temperatur.

<sup>1</sup>Es gibt auch eine Thermodynamik des Nichtgleichgewichts, die behandle ich aber nicht.

### 2.3 Präzisierung des Temperaturbegriffs

Die Erfahrung lehrt:

- Körper können unterschiedlich warm sein.
- Bringt man verschieden warme Körper in Wärmekontakt<sup>2</sup>, so finden Ausgleichsprozesse statt, bis beide 'gleich warm' sind. Ergebnis ist ein Wärmegleichgewicht ( $p$  und  $v$  können dabei durchaus verschieden sein).
- Sind zwei Körper jeweils mit einem dritten im thermischen Gleichgewicht, so sind sie es auch untereinander.
- Gase dehnen sich bei Erwärmung aus (unter konstantem Druck).

Damit läßt sich prinzipiell für jedes Paar von Körpern messen, welcher wärmer ist: Man bringt eine definierte Gasmenge bei gegebenem Druck erst mit dem einen Körper ins thermische Gleichgewicht, dann mit dem anderen und mißt jeweils das Gasvolumen. Das größere Volumen zeigt den wärmeren Körper an, bei Gleichheit sind sie gleich warm.

'wärmer-kälter' ist also eine meßbare Ordnungsrelation in der Menge der thermodynamischen Systeme, die der Ordnungsrelation 'größer-kleiner' in der Menge der reellen Zahlen entspricht.

Man kann 'wärmer-kälter' also dadurch quantifizieren, daß man jedem Körper eine skalare Größe zuordnet, die monoton wächst, je wärmer der Körper wird. Das ist die Temperatur.

Diese abstrakte Möglichkeit nennt man manchmal

Nullter Hauptsatz: Für jedes thermodynamische System existiert eine Zustandsgröße, die Temperatur genannt wird. Ihre Gleichheit ist notwendige Voraussetzung für das thermische Gleichgewicht zweier Systeme oder zweier Teile eines Systems. Sie ist eine skalare Größe.

Damit ist die Existenz der Temperatur postuliert, aber noch keine Temperaturskala festgelegt.

Dafür gibt es viele Möglichkeiten. Heute sind international noch die Celsius-, Fahrenheit- und Kelvinskala verbreitet.

#### **Aufgabe zur ersten Übung:**

Bereiten Sie einen Kurzvortrag über verschiedene Temperaturskalen vor.  
(Wiederholung Experimentalphysik)

In der Physik arbeitet man mit der absoluten Temperatur, gemessen in Kelvin (K).

Wir definieren sie (vorläufig) über Druck, Volumen und Stoffmenge eines idealen Gases als

$$T = \frac{pV}{Nk} \quad \left( k = 1.3805 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad \text{Boltzmann-Konstante} \right) \quad (2.1)$$

Das hat wenig Nährwert, wenn man nicht zugleich festlegt, was ein ideales Gas ist.

Wie der Name sagt, ist das eine Idealisierung des Verhaltens realer Gase<sup>3</sup>.

Grundlage ist der experimentelle Befund (Gesetz von Boyle-Mariotte), daß die Größe  $pV/N$  für verschiedene Gase im thermischen Gleichgewicht den gleichen Wert annimmt.

Das gilt natürlich nur angenähert. Und zwar umso besser, je kleiner die Dichte der Gase ist. Man kann sich das ideale Gas als den Grenzwert unendlicher Verdünnung vorstellen.

Wir werden seine Eigenschaften und den Temperaturbegriff weiter unten präzisieren, endgültig aber erst im Zusammenhang mit dem zweiten Hauptsatz.

<sup>2</sup>z.B. 2 Gasbehälter in Berührung, ohne Änderung der Volumina und ohne Stoffaustausch

<sup>3</sup>analog zur Punktmasse in der Mechanik oder der Punktladung in der Elektrodynamik

## 2.4 Thermische Zustandsgleichung

Ein ideales Gas mit gegebenem  $p, V$  und  $N$  hat genau die Temperatur entsprechend Gleichung (2.1).

Auch reale Gase haben im Gleichgewicht bei gegebenen  $p, V, N$  genau eine Temperatur  $T(p, V, N)$ .

Nur ist die konkrete Funktion  $T(p, V, N)$  anders und von der Gasart abhängig.

Man nennt sie thermische Zustandsgleichung.

Oft ist diese nicht einmal analytisch angebbbar.

Ein gutes Modell für viele reale Gase ist die

$$\text{thermische Zustandsgleichung eines van der Waals - Gases : } \left( p + a \frac{N^2}{V^2} \right) \left( \frac{V}{N} - b \right) = kT \quad (2.2)$$

Hier sind  $a, b$  stoffabhängige Konstanten. Wir werden diese Gleichung später diskutieren und zur Beschreibung des Phasenüberganges gasförmig – flüssig benutzen.

Im Prinzip gibt es für jeden Stoff eine thermische Zustandsgleichung  $f(p, V, N, T) = 0$ , welche die Temperatur mit den anderen Zustandsvariablen verknüpft.

Eine weitere Gleichung, welche Stoffspezifik in die Thermodynamik bringt, ist die kalorische Zustandsgleichung, die wir im Zusammenhang mit dem 1.Hauptsatz behandeln werden.

### 3 Erster Hauptsatz: Wärme als Energieform

#### 3.1 Formulierung 1

Es gibt viele Formulierungen des ersten Hauptsatzes.

Ich will folgende als Postulat an den Anfang stellen.

Erster Hauptsatz, Formulierung 1:

Für jedes thermodynamische System gibt es eine Zustandsgröße  $U$  mit der Bedeutung innere Energie. Ihre Zunahme bei einem thermodynamischen Prozess ist gleich der Summe aus der am System von externen Kräften geleisteten Arbeit  $W$  und der zugeführten Wärmemenge  $Q$ .

Diskussion:

- " $U$  ist Zustandsgröße" heißt:  
sie hat in jedem (Gleichgewichts-) Zustand einen eindeutigen Wert, dieser ist eine Funktion der Zustandsvariablen.
- innere Energie:  
Sie enthält üblicherweise nicht eine eventuelle kinetische Energie des Gesamtsystems (fliegender Gasbehälter) bzw. seine mittlere potentielle Energie in Schwere- oder anderen Kraftfeldern (ist unabhängig davon, in welchem Stockwerk der Gasbehälter steht).
- thermodynamischer Prozeß:  
Jeder Übergang von einem Gleichgewichtszustand in einen anderen.  
Auch wenn es während eines solchen Überganges turbulent zugeht, so daß vielleicht einheitliche Temperatur oder Druck nicht existieren, gibt es entsprechende Zustandsgrößen im Anfangs- und im Endgleichgewicht, so daß man sie vergleichen kann.
- Arbeit  $W$ :  
Mechanisch klar definierte und meßbare Größe. In unserem Modellsystem Kraft mal Kolbenweg. Im allgemeinen kann die Arbeit auch z.B. durch elektrische Kräfte oder andere Felder geleistet werden.  
Sie ist keine Zustandsgröße sondern eine Prozeßgröße, d.h., sie hängt davon ab, wie man das System vom Anfangs- in den Endzustand überführt.  
Vorzeichen: am System geleistete Arbeit positiv, vom System geleistete Arbeit negativ.
- Wärmemenge  $Q$ :  
Ist ebenfalls eine Prozeßgröße.  
Im hier gewählten Zugang wird sie durch den ersten Hauptsatz überhaupt erst eingeführt.  
Und zwar qualitativ als Energieform und quantitativ als die Differenz zwischen der Änderung der inneren Energie und der am System geleisteten Arbeit. Ihre Maßeinheit ist also die Energieeinheit J (Joule).

Anmerkung zu infinitesimalen Zustandsänderungen:

Bei einer infinitesimalen Zustandsänderung ändern sich die Zustandsvariablen nur infinitesimal wenig.

Die Änderung der inneren Energie ist dann gleich dem vollständigen Differential

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{V,N} dp + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{p,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{p,V} dN \quad (3.1)$$

der Zustandsfunktion  $U(p, V, N)$ . Ein Index an einem Differentialquotienten wie in  $(\dots)_{p,V}$  zeigt hier und in der Thermodynamik üblicherweise immer an, welche Zustandsvariablen bei der Differentiation konstant gehalten werden<sup>4</sup>.

Arbeit und der Wärme als Prozeßgrößen können im allgemeinen nicht als vollständiges Differential einer Zustandsfunktion geschrieben werden. Um dies zu kennzeichnen, ist es in der Thermodynamik üblich,  $\delta W$  und  $\delta Q$  für infinitesimale Arbeits- und Wärmemengen zu schreiben<sup>5</sup>.

### 3.2 Alternative Formulierungen

Es ist hilfreich für das Verstehen des 1.Hauptsatzes, wenn man verschiedene Formulierungen vergleicht.

Weil dies letztlich Wiederholung der Experimentalphysik ist, die ich in der Vorlesung kurz halten möchte, wollen wir das im Gespräch in der Übung erarbeiten, Sie schreiben es dann auf, geben es zur nächsten Vorlesung ab und ich kontrolliere es nochmal.

#### Übungsaufgabe 2a (zum 2.5.01)

Diskutieren Sie die Äquivalenz der Formulierung 1 des ersten Hauptsatzes mit folgenden:

Formulierung 2:

Bei einer infinitesimalen Zustandsänderung ist die Summe  $\delta W + \delta Q$  aus am System geleisteter Arbeit und zugeführter Wärmemenge ein totales Differential.

Formulierung 3:

Bei einem beliebigen Kreisprozeß verschwindet die Summe aus der am System geleisteten Arbeit und der zugeführten Wärmemenge.

Formulierung 4:

Es gibt kein perpetuum mobile erster Art.

Ergänzen Sie bei Bedarf die kurzen Sätze und finden Sie evtl. eigene Formulierungen.

### 3.3 Kalorische Zustandsgleichung

Wie die innere Energie  $U$  als Funktion der Zustandsvariablen konkret aussieht, hängt natürlich vom System ab.

Über die entsprechende

$$\text{kalorische Zustandsgleichung} \quad U = U(p, V, N) \quad (3.2)$$

gehen also wie schon bei der thermischen Zustandsgleichung Stoffeigenschaften in die Thermodynamik ein.

Für ideale Gase gilt (Erfahrung f stark verdünnte Gase)

$$U = N \cdot u(T) = N \cdot f \cdot \frac{kT}{2} \quad (f = \text{Zahl d. Freiheitsgrade pro Gasteilchen}). \quad (3.3)$$

Anmerkungen dazu:

<sup>4</sup>Mathematisch ist das partieller Differentiation im Falle mehrerer Variablen eigentlich nicht nötig. In der Thermodynamik wird aber eine Zustandsgröße als Funktion verschiedener Sätze von Zustandsvariablen immer mit dem gleichen Symbol bezeichnet, so daß man bei Ableitungen immer kennzeichnen muß, welcher Satz gerade die unabhängigen Variablen bildet.

<sup>5</sup>und nicht  $dW$  oder  $dQ$

- unabhängig von der Dichte  $N/V$   
(Wechselwirkung der Teilchen vernachlässigbar, bei realen Gasen nur im Limit  $N/V \rightarrow 0$ )
- $kT/2$  ist hier die Energie pro Freiheitsgrad, das wird die Statistik begründen.
- einfache Atome haben  $f = 3$ , Hantel-Moleküle  $f = 5$  usw.

### 3.4 Anwendung auf wichtige Gleichgewichtsprozesse

Gleichgewichts-Prozeß: Die Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht wird in jedem Zeitpunkt des Prozesses vernachlässigbar klein gehalten.

Das erfordert natürlich eine hinreichend langsame Prozeßführung.

Bei Gleichgewichtsprozessen sind die Zustandsvariablen in jedem Zeitpunkt definiert und gehen kontinuierlich von ihren Anfangs- zu ihren Endwerten über.

Die beim Komprimieren eines Gases durch Hereindrücken des Kolbens um die infinitesimale Strecke  $ds$  geleistete Arbeit wird dann:

$$\delta W = F \cdot ds = pA \cdot ds = p \cdot Ads = -p \cdot dV. \quad (3.4)$$

Wir betrachten nun 2 wichtige Zustandsänderungen beim idealen Gas.

#### 3.4.1 Isotherme Zustandsänderung ( $T = \text{const.}$ )

$T = \text{const.}$  erfordert guten Wärmeaustausch mit dem Bad und hinreichend langsames Verschieben des Kolbens.

Isothermengleichung  $pV = \text{const.}$

Das ideale Gas werde vom Anfangs-Volumen  $V_1$  auf ein Endvolumen  $V_2$  gebracht.

Beim idealen Gas ist  $U = U(T, N)$ .  $\Rightarrow dU = 0$  in diesem Prozeß.

Also  $\delta Q = -\delta W = pdV$  — die zugeführte Arbeit wird gleich als Wärme ans Bad abgegeben.

Mit thermischer Zustandsgleichung:  $p = NkT/V$

$$\Rightarrow \delta W = -pdV = NkTdV/V = -NkTd(\ln V).$$

Mithin Arbeit (Wärme) bei isothermer Kompression id. Gases  $W_{12} = -Q_{12} = NkT \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right)$ . (3.5)

#### 3.4.2 Adiabatische Zustandsänderung

Adiabatische Zustandsänderung: kein Wärmeaustausch (isolierende Wände,  $\delta Q = 0$ ).

<u>Adiabatengleichung:</u> $pV^\kappa = \text{const.}$ , wo $\kappa = 1 + 2/f$ .	(3.6)
--	-------

Beweis: Differentiell liefert der erste Hauptsatz zusammen mit (3.3) und (3.4):

$$\begin{aligned} \frac{f}{2} Nk dT &= -p dV & \left| \text{NR: } NkT = pV \Rightarrow nk dT = d(pV) = p dV + V dp \right. \\ \frac{f}{2} (p dV + V dp) &= -p dV & \left| \cdot \frac{2}{f} \right. \\ \left(1 + \frac{2}{f}\right) p dV + V dp &= 0 & \left| : (pV) \right. \\ \left(1 + \frac{2}{f}\right) d \ln V + d \ln p &= 0 \\ d \ln V^{(1+\frac{2}{f})} + d \ln p &= 0 \\ d \ln p V^{(1+\frac{2}{f})} &= 0 \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

Arbeit bei adiabatischer Kompression id. Gases:  $W_{12} = U(2) - U(1) = \frac{f}{2} nk (T_2 - T_1)$ . (3.7)

### 3.5 Wärmekapazitäten

Die Wärmekapazität  $C = \delta Q / dT$  eines Stoffes gibt an, wieviel Wärmeenergie für eine bestimmte Erhöhung seiner Temperatur benötigt wird.

$\delta Q$  ist prozeßabhängig  $\Rightarrow C$  ist es auch!

Bei Gasen sind 2 Fällen besonders wichtig:

$$a) C_V = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V \quad \text{konstantes Volumen} \quad (3.8)$$

$$b) C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad \text{konstanter Druck.} \quad (3.9)$$

$C_p$  ist i.allg. größer als  $C_V$ , weil sich das System bei Wärmezufuhr und konstantem Druck ausdehnt und dabei Arbeit leistet (die der  $T$ -Erhöhung 'verloren geht').

#### Übungsaufgabe 2b (zum 2.5.01)

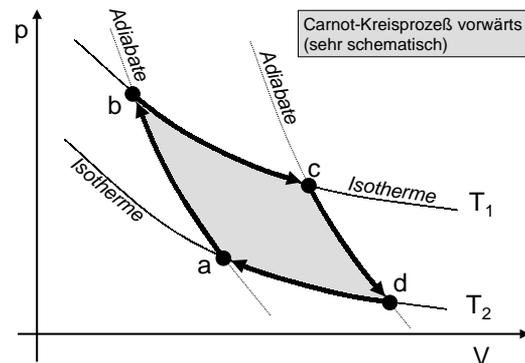
Berechnen Sie  $C_p$  und  $C_V$  für das ideale Gas.

Lösung: Konkret beim idealen Gas:

$$\begin{aligned} C_V &= \left( \frac{dU - \delta W}{dT} \right)_V & \left| \delta W = -p dV = 0 \right. \\ &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V & \left| U = \frac{f}{2} NkT \right. \\ &= \frac{f}{2} Nk \\ C_p &= \left( \frac{dU - \delta W}{dT} \right)_p & \left| \delta W = -p dV \right. \\ &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p & \left| V = NkT/p \right. \\ &= \frac{f}{2} Nk + Nk = C_V + Nk. \end{aligned}$$

### 3.6 Der Carnot'sche Kreisprozeß

Vor dem zweiten Hauptsatz will ich noch den Carnot-Prozess einführen. Er wird für den Beweis verschiedener Schlußfolgerungen aus dem 2. Hauptsatz benutzt werden und führt auch zur endgültigen Definition der thermodynamischen Temperatur. Er spielt darüber hinaus in der Thermodynamik in verschiedener Hinsicht eine große Rolle, z.B. als ein einfaches Modell für Wärmekraftmaschinen und Wärmepumpen.



Der Carnot-Prozeß ist ein reversibler Kreisprozeß aus 2 Adiabaten und 2 Isothermen zwischen 2 Wärmebädern mit den Temperaturen  $T_1 > T_2$  (s. Skizze). Arbeitsmedium ist ein ideales Gas. Die Stoffmenge  $N$  bleibt unverändert<sup>6</sup>. Der Carnotprozeß kann "vorwärts" geführt werden ( $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow a$ , wie in Skizze), oder auch "rückwärts" (Umlauf  $a \rightarrow d \rightarrow c \rightarrow b \rightarrow a$ , anders herum als in Skizze).

#### Carnot vorwärts: Wärmekraftmaschine

Da die Prozeßführung reversibel ist (Gleichgewichtsprozesse), ist die dem Gas pro Zyklus zugeführte Arbeit

$$W = - \oint p dV \quad (\text{Integration entlang der dicken Linien in Pfeilrichtung}) \quad (3.10)$$

Expansionsschritte tragen positiv zum Integral bei (negativ zu  $W$ ), bei Kompression umgekehrt. Bei Carnot vorwärts findet Expansion bei höherem  $p$  statt als Kompression, also ist  $W$  negativ, *das System leistet Arbeit* (ihr Betrag ist gerade der Inhalt der grauen Fläche in der Skizze).

Carnot vorwärts ist ein Modell für eine Wärmekraftmaschine.

Wie kann man den

$$\underline{\text{Wirkungsgrad}}: \quad \eta = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{zugeführte Wärmemenge}} = \frac{|W|}{Q_{b \rightarrow c}}. \quad (3.11)$$

möglichst groß machen?

Antwort für ideales Gas als Arbeitsmedium (Beweis als Übungsaufgabe):

$$\eta = \eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.12)$$

$T_2/T_1$  muß also möglichst klein sein. Der Wunsch-Wirkungsgrad 1 läßt sich aber bei endlichen Temperaturen nicht erreichen.

Ob Kreisprozesse mit nichtidealen Gasen effektiver arbeiten können, wird der 2.HS beantworten.

#### Carnot rückwärts: Wärmepumpe

Betrieibt man den Carnot-Prozeß umgekehrt, so ändern Arbeit und Wärmemengen ihr Vorzeichen. Es wird Arbeit am System geleistet, dem kalten Wärmebad wird Wärme entzogen und dem warmen Wärmebad wird eine um die Arbeit vermehrte Wärmemenge zugeführt.

Dieser Prozeß "pumpt" also Wärme von kalt nach warm, allerdings mehr nach warm rein als aus kalt raus.

<sup>6</sup>so daß wir in diesem Abschnitt  $N$  als Variable der Einfachheit halber weglassen können.

### Übungsaufgabe 3 (zum 10.5.01)

Beweisen Sie Formel (3.12) für den Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses (vorw.) mit einem idealen Gas als Arbeitsmedium.

Stellen Sie dazu zunächst eine Tabelle auf, welche für jeden Prozeßschritt folgende Größen enthält: die am System geleistete Arbeit, die zugeführte Wärme und die Beziehung zwischen den Variablen  $p, V$  in Anfangs- und Endzustand.

*Lösung:*

Mithilfe der Formeln aus den Abschnitten 3.4.1 und 3.4.2 ergibt sich folgende Bilanz:

$i$	Prozeßschritt	Zustandsbeziehung	$W_i$	$Q_i$
$a \rightarrow b$	adiabat. Komp. von $T_2$ auf $T_1$	$p_a V_a^\kappa = p_b V_b^\kappa$	$\frac{f}{2} Nk(T_1 - T_2)$	0
$b \rightarrow c$	isotherme Expansion bei $T_1$	$p_b V_b = p_c V_c$	$NkT_1 \ln\left(\frac{V_b}{V_c}\right)$	$-NkT_1 \ln\left(\frac{V_b}{V_c}\right)$
$c \rightarrow d$	adiabat. Exp. von $T_1$ auf $T_2$	$p_c V_c^\kappa = p_d V_d^\kappa$	$-\frac{f}{2} Nk(T_1 - T_2)$	0
$d \rightarrow a$	isotherme Kompression bei $T_2$	$p_d V_d = p_a V_a$	$NkT_2 \ln\left(\frac{V_d}{V_a}\right)$	$-NkT_2 \ln\left(\frac{V_d}{V_a}\right)$

Damit ergibt sich für den Wirkungsgrad zunächst

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \ln\left(\frac{V_d V_b}{V_a V_c}\right).$$

Das Argument des Logarithmus kann vermöge der Zustandsbeziehungen vereinfacht werden. Zuerst dividieren wir die erste durch die dritte und die zweite durch die vierte. Das gibt

$$V_a^{1-\kappa} = \frac{p_d V_d}{p_b V_b^\kappa} \quad \text{und} \quad V_c^{1-\kappa} = \frac{p_b V_b}{p_d V_d^\kappa}.$$

Multiplikation beider ergibt dann  $(V_a V_c)^{1-\kappa} = (V_d V_b)^{1-\kappa}$ , mithin  $V_a V_c = V_d V_b$ . Also wird der Logarithmus in  $\eta$  null. q.e.d.

## 4 Zweiter Hauptsatz: Richtung thermodynamischer Prozesse

### 4.1 Formulierung von Planck / Ostwald

Es gibt wieder viele Formulierungen, wir starten mit original Planck ([1] §116) als Postulat:

**Zweiter Hauptsatz:**

Es ist unmöglich, eine periodisch funktionierende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs.

- so eine Maschine würde den ersten Hauptsatz nicht verletzen, wenn die für die Hebung der Last erforderliche Arbeit gleich der dem Reservoir entzogenen Wärmemenge wäre. Sie wäre trotzdem fast so nützlich, wie ein perpetuum mobile. Fahrzeuge z.B. bräuchten keinen Treibstoff, sondern könnten die Antriebsarbeit aus der Abkühlung ihrer Umgebung gewinnen (die dann von der Sonne schon wieder aufgeheizt wird). Sie heißt deshalb perpetuum mobile zweiter Art, im folgenden immer mit pm2 abgekürzt.
- Wichtig sind die Worte "periodisch" und "weiter nichts als". Sie bedeuten die Unmöglichkeit, daß nach Abkühlung des Wärmebads und Heben des Gewichts sowohl die Maschine wieder im Ausgangszustand ist (periodisch arbeitend), als auch der Rest des Universums (weiter nichts als).
- Es wird also die Umwandlung von Wärme in Arbeit nicht total verboten, sondern ausgesagt, daß dafür stets noch etwas zusätzliches erforderlich ist.

### 4.2 Irreversibilität

Aus dem 2. Hauptsatz (obige Formulierung) folgt die Irreversibilität verschiedener thermodynamischer Prozesse.

Ein Prozeß, der auf keine einzige Weise vollständig rückgängig gemacht werden kann, heißt irreversibel, alle anderen Prozesse reversibel.

- vollständig rückgängig machen: das System und den ganzen Rest der Natur in den Zustand zurückbringen, den sie am Anfang des Prozesses besaßen.
- auf keine einzige Weise: der Prozeß ist reversibel wenn es nur einen einzigen Weg zur vollständigen Umkehrung gibt – und sei der noch so kompliziert.

**Satz:** Die Erzeugung von Wärme durch Reibung ist irreversibel.

**Beweis:** Reibung verwandelt Arbeit in Wärme. Reibt man z.B. zwei Körper aneinander, so leistet man dabei Arbeit, die den Körpern als Wärme zugeführt wird.

*Annahme:* Das sei reversibel.

Dann würde eine Vorrichtung existieren, die nichts bewirkt, als einem Körper Wärme zu entziehen und in Arbeit zu verwandeln. Damit könnte man den Carnot-Prozeß wie folgt zu einem pm2 aufpeppen: nach jedem Zyklus entzieht man mit dieser Vorrichtung dem Wärmebad 2 die Abwärme des Carnot und wandelt sie auch noch in Arbeit um. Damit wäre insgesamt pro Zyklus nur Arbeit geleistet und Wärmebad 1 abgekühlt. So ein pm2 verbietet der 2.HS aber, also ist die Annahme falsch, q.e.d.

**Satz:** Wärmeleitung ist ein irreversibler Prozess.

**Beweis:** Bei der Wärmeleitung nimmt ein kühlerer Körper Wärme von einem wärmeren auf.

*Annahme:* Das sei reversibel.

Dann würde eine Vorrichtung existieren, die nichts weiter bewirkt, als Wärme von einem kalten zu einem warmen Körper zu transportieren. Fein, damit könnte man die Abwärme des Carnot direkt von  $T_2$  nach  $T_1$  schaffen, so daß  $T_2$  nach jedem Zyklus unverändert ist und schon hätte man wieder ein pm2. Darf nicht sein, also Annahme falsch, q.e.d.

**Satz:** Die Ausdehnung eines Gases ohne Arbeitsleistung und Wärmeaustausch ist irreversibel .

**Beweis:** Ein wärmeisolierter Gasbehälter sei in 2 Kammern unterteilt, von denen nur eine das Gas enthält und die zweite Vakuum. Dann werde die Zwischenwand herausgezogen oder durchlässig gemacht. Dabei dehnt sich das Gas aus. Wegen des Fehlens äußerer Kräfte wird keine Arbeit geleistet. Wärmeaustausch ist auch unterbunden. Die innere Energie bleibt dabei also konstant (1.HS).

*Annahme:* Dies sei reversibel.

Dann gäbe es eine Methode, ein Gas bei konstanter innerer Energie zu komprimieren, ohne Arbeit zu leisten oder Wärme auszutauschen. Fein, man könnte dann das so komprimierte Gas sich reversibel wieder entspannen lassen, wobei es Arbeit an einem Kolben verrichtet und sich natürlich abkühlt. Letzteres könnte man durch Wärmezufuhr aus einem Wärmebad rückgängig machen. Schon hätte man wieder ein pm2, denn das Gas ist wieder im Ausgangszustand, außerdem wurde nur Arbeit geleistet und einem Bad Wärme entzogen. Das ist laut 2. HS unmöglich, also die Annahme falsch. q.e.d.

Analog erlaubt der 2. HS für jeden thermodynamischen Prozeß eine Aussage darüber, ob er irreversibel ist.

### 4.3 Konsequenzen für den Wirkungsgrad

In diesem Abschnitt werden wir den 2. HS benutzen, um Aussagen über den Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen relativ zu dem des Carnot-Prozess zu gewinnen.

Gegeben sei eine Wärmekraftmaschine, die ähnlich wie der Carnot-Prozess mit 2 Wärmebädern  $T_1$  und  $T_2$  arbeitet. Das Arbeitsmedium ist beliebig, auch kann die Prozeßführung irreversibel sein (wie in allen realen Maschinen), es soll aber der Energiegehalt des Mediums zyklisch immer die gleichen Werte durchlaufen. Die pro Zyklus dem Wärmebad  $T_1$  entzogene Wärme sei  $Q_1 > 0$ , an das Wärmebad  $T_2 < T_1$  werde die Wärme  $-Q_2 > 0$  abgegeben. Gemäß 1. HS wird vom System dabei die Arbeit  $-W = Q_1 + Q_2 > 0$  geleistet. Der Wirkungsgrad ist

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (4.1)$$

Satz: Der Wirkungsgrad  $\eta$  ist kleiner oder gleich dem Wirkungsgrad  $\eta_C$  des Carnot-Prozesses:

$$\eta \leq \eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad \text{Gleichheit gdw. Prozeßführung reversibel.} \quad (4.2)$$

Beweis:

Wir ergänzen die Maschine nach jedem Zyklus durch einen rückwärtslaufenden Carnotprozess zwischen den gleichen Bädern so, daß er dem Bad  $T_1$  gerade wieder die Wärmemenge  $Q_1 > 0$  zuführt, die es zuvor an die Maschine abgegeben hat, so daß es wieder im Anfangszustand ist.

Nun die Wärmebilanz für Wärmebad 2.

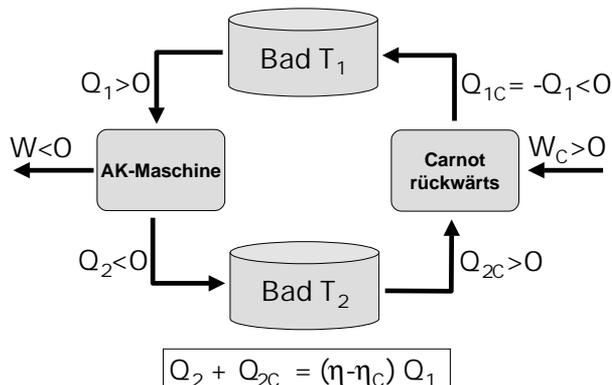
Laut allgemeiner Definition (4.1) des Wirkgrades gilt  $Q_2 = Q_1(\eta - 1)$  (in jeder Richtung).

Netto gibt Wärmebad 2 also die Wärme  $Q_2 + Q_2^C = Q_1(\eta - \eta_C)$  ab.

Für  $\eta = \eta_C$  ist das null, der Maschinenzyklus wurde vollständig rückgängig gemacht, war also reversibel.

Für  $\eta > \eta_C$  ist dies positiv. Es wurde Wärmebad 2 also Wärme entzogen und in Arbeit umgewandelt, ohne weitere Änderungen. Das widerspricht dem 2. Hauptsatz, ist also unmöglich.

Für  $\eta < \eta_C$  nun passierte netto nichts weiter, als daß Arbeit in Wärme umgewandelt wurde und diese Bad 2 zugeführt. Dies ist nicht verboten, aber irreversibel (s. letzten Abschnitt). q.e.d.



### 4.4 Thermodynamische Temperatur

Laut letztem Abschnitt gilt bei reversibler Prozeßführung  $\eta = 1 - T_2/T_1$  unabhängig vom Arbeitsmedium.

Das ist Grundlage für die thermodynamische Temperaturskala.

Wasser am Tripelpunkt wird als Bezugswärmebad genommen und per Dekret auf exakt  $T_{tr} = 273.16$  K gesetzt. Um die Temperatur  $T$  eines beliebigen anderen Wärmebades zu bestimmen, führe man einen entsprechenden reversiblen Kreisprozess zwischen beiden Bädern durch, messe  $\eta$  und bestimme  $T$  aus der Formel für den Carnot-Wirkungsgrad.

## 5 Entropie als weitere Zustandsgröße

Temperatur und Entropie sind das fundamentale Begriffspaar der Thermodynamik. Die Temperatur als Alltagsbegriff bildet den Ausgangspunkt der Theorie und wird von dieser präzisiert. Die Entropie dagegen ist die Krönung. Diesen Begriff gibt es im Alltag nicht, er ist Ergebnis des konsequenten Zuendedenkens des zweiten Hauptsatzes.

Ich möchte dieses Zuendedenken relativ ausführlich zuerst qualitativ (ohne viel Mathe) und dann auch quantitativ vorführen.

### 5.1 Entropie qualitativ

Ich folge weitgehend der Argumentation von Altmeister Planck (“...” ist wörtlich zitiert nach [1]).

“Die Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik besteht darin, daß er ein notwendiges und hinreichendes Kriterium dafür liefert, ob ein bestimmter in der Natur stattfindender Prozeß reversibel oder irreversibel ist. Da nun die Entscheidung dieser Frage nur davon abhängt, ob der Prozeß sich auf irgend eine Weise vollständig rückgängig machen läßt oder nicht, so kommt es dabei lediglich auf die Beschaffenheit des Anfangszustandes und die des Endzustandes des Prozesses an, nicht aber auf seinen sonstigen Verlauf. Denn es handelt sich nur um die Frage, ob man, ausgehend vom Endzustand, auf irgend eine Weise den Anfangszustand, ohne anderweitig zurückbleibende Änderung, wieder erreichen kann oder nicht. Daher liefert der zweite Hauptsatz für jeden beliebigen in der Natur stattfindenden Prozeß eine Beziehung zwischen denjenigen Größen, welche sich auf den Anfangszustand beziehen, und denjenigen, welche sich auf den Endzustand beziehen. Bei irreversibeln Prozessen ist offenbar der Endzustand durch eine gewisse Eigenschaft vor dem Anfangszustand ausgezeichnet, während bei reversibeln Prozessen diese beiden Zustände in gewisser Hinsicht gleichwertig sind. Der Zweite Hauptsatz lehrt diese charakteristische Eigenschaft der beiden Zustände kennen, er lehrt also auch, falls zwei Zustände eines Körpersystems beliebig gegeben sind, von vornherein entscheiden, ob in der Natur ein Übergang vom ersten zum zweiten oder vom zweiten zum ersten Zustand möglich ist, ohne daß in anderen Körpern Änderungen zurückbleiben.” ...

“Was nun die mathematische Formulierung des zweiten Hauptsatzes betrifft, so kann die Auszeichnung des Endzustandes eines Prozesses vor dem Anfangszustand nur in einer Ungleichung bestehen, welche besagt, daß eine gewisse, von dem augenblicklichen Zustand des betreffenden Körpersystems abhängige Größe im Endzustand einen größeren<sup>7</sup> Wert besitzt als im Anfangszustand. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt also, daß in der Natur für jedes Körpersystem eine Größe existiert, welche die Eigenschaft besitzt, bei allen Veränderungen, die das System allein betreffen, entweder konstant zu bleiben (bei reversibeln Prozessen) oder an Wert zuzunehmen (bei irreversibeln Prozessen). Diese Größe heißt nach CLAUSIUS die ‘Entropie’ des Systems.” ...

Damit kann man den zweiten Hauptsatz auch formulieren als

<p>2.HS = Prinzip der Vermehrung der Entropie:          “Jeder in der Natur stattfindende Prozeß verläuft in der Art, daß die Summe der Entropien sämtlicher an dem Prozeß irgendwie beteiligten Körper vergrößert<sup>a</sup> wird”.</p>	(5.1)
<p><sup>a</sup>genauer: nicht kleiner</p>	

<sup>7</sup>oder kleineren, je nach der Definition des Vorzeichens jener Größe.

## 5.2 Entropie quantitativ

Grundlage für die quantitative Fassung der Entropie ist der Satz

$$\text{Für jeden reversiblen Kreisprozeß gilt } \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (5.2)$$

Beweis:

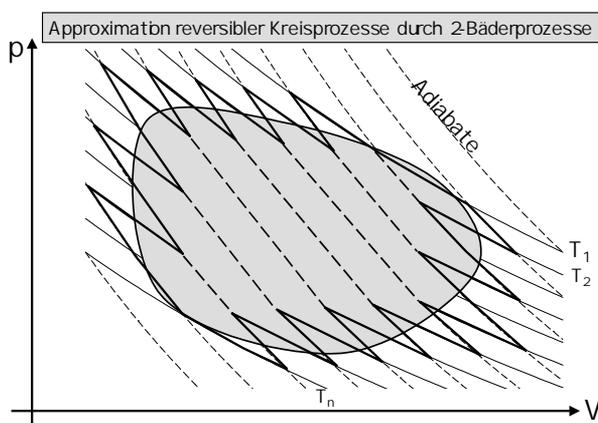
Zunächst für eine Arbeitskraftmaschine, die reversibel zwischen 2 Bädern  $T_1$  und  $T_2$  arbeitet.

Für diese haben wir schon bewiesen:  $\eta - \eta_C = 0$ .

Muß nur umformuliert werden.

Mit  $\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$  und  $\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}$  folgt daraus

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \text{für jeden reversiblen 2-Bad-Prozeß.} \quad (5.3)$$



Nun beliebiger reversibler Kreisprozeß.

Zunächst stückweise Approximation durch Isothermen und Adiabaten (dicke Zackenlinie).

Bedeutet Überdeckung durch 2-Bad-Prozesse.

Für jeden gilt (5.3), für alle  $N$  also

$$\sum_{i=1,N} \frac{Q_i^{\text{oben}}}{T_i^{\text{oben}}} + \frac{Q_i^{\text{unten}}}{T_i^{\text{unten}}} = 0 \quad (5.4)$$

Im Limit  $N \rightarrow \infty$  ergibt sich (5.2). q.e.d.

Konsequenz von (5.2):

$\delta Q_{rev}/T$  ist totales Differential einer Zustandsgröße, die wir mit  $S$  bezeichnen und Entropie nennen.

Für jedes thermodynamische System existiert eine Zustandsgröße, die Entropie  $S$ .  
Ihr Wert in einem Zustand  $i$  ist

$$S(i) = S(0) + \int_0^i \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad \text{wobei} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{"0" beliebiger Referenzzustand} \\ \text{Integration über reversiblen Prozeß von 0 nach } i, \end{array} \right. \quad (5.5)$$

Offen ist noch, inwieweit diese Größe irreversible Prozesse charakterisiert.

Damit werde ich mich gleich befassen, zuvor

## 5.3 Entropie des idealen Gases

Übungsaufgabe 4 (zum 17.5.01):

a) Beweisen Sie für ein ideales Gas

$$S(T, V) = S(p_0, V_0) + C_V \ln \frac{T}{T_0} + Nk \ln \frac{V}{V_0}. \quad (5.6)$$

b) Bestimmen Sie daraus auch die Funktionen  $S(p, V)$  und  $S(p, U)$ .

#### 5.4 Prinzip der Vermehrung der Entropie

Nun zur Beziehung Entropie – irreversible Prozesse.

Nachzuweisen: (5.5) genügt dem bereits anfangs (5.1) bei Planck zitierten Prinzip

**Jeder in der Natur stattfindende Prozeß verläuft in der Art, daß die Summe der Entropien sämtlicher an dem Prozeß irgendwie beteiligten Körper nicht kleiner wird.**

Dies setzt voraus: jeder Körper hat zu Anfang und Ende des Prozesses eine Entropie<sup>8</sup>.

Nun der Beweis, zunächst für einfache Fälle, dann allgemein.

##### A) Nur ein Körper am Prozeß beteiligt (isolierter Körper)

a) *Expansion idealen Gases ohne Arbeit:*  $(T, V) \rightarrow (T', V')$  mit  $T' = T$  (Gay-Lussac)

Schon bewiesen wurde: dies ist irreversibel wegen 2.HS.

Aus (5.6) folgt:  $S' - S = Nk \ln \frac{V'}{V}$ . Das ist  $> 0$  weil  $V' > V$ .

Bei diesem irreversiblen Prozess wächst unsere Entropie, wie von Planck verlangt.

b) *Beliebige Zustandsänderung beliebigen Körpers:*

Der Naturprozeß sei wieder  $(T, V) \rightarrow (T', V')$ ,<sup>9</sup> wobei  $S \rightarrow S'$ .

Weil der Körper isoliert ist, dabei weder Arbeits- noch Wärmeaustausch mit Außenwelt.

Man kann den Naturprozeß immer auf reversibeln Wege rückgängig machen<sup>10</sup>:

Schritt 1: bringe Temperatur des Körpers adiabatisch wieder auf  $T$ , die Entropie bleibt dabei  $S'$ ,

Schritt 2: bringe Volumen isotherm wieder auf  $V$

Damit auch Entropie wieder auf  $S$ , Wärmezufuhr dabei also  $Q = T(S - S')$ .

Damit ist der Körper wieder unverändert im Ausgangszustand.

Hat sich im Rest der Welt was geändert?

Ja, die Wärme  $Q = T(S - S')$  wurde einem Bad entnommen und in Arbeit umgewandelt.

3 Fälle zu unterscheiden:

$S' > S$ : Es ist  $Q < 0$ . Also wurde Arbeit in Wärme umgewandelt, sonst nichts.

Das geht, ist aber irreversibel.

Weil die Rückprozesse reversibel waren, muß also der Naturprozeß irreversibel gewesen sein.

$S' = S$ : Es ist  $Q = 0$ . Das Bad wurde gar nicht gebraucht.

Körper und Rest der Natur sind im Ausgangszustand, der Naturprozeß war reversibel.

$S' < S$ : Es ist  $Q > 0$ . Also wurde Wärme in Arbeit umgewandelt, sonst nichts.

Das verbietet der 2.HS, solche Naturprozesse sind also unmöglich.

Fazit: Planck's Aussage für einen isolierten Körper bewiesen.

##### B) $N$ Körper beteiligt

Der Naturprozeß sei  $(T_k, V_k) \rightarrow (T'_k, V'_k)$ ,  $k = 1, 2, \dots, N$ .

<sup>8</sup>Das bedeutet, er ist entweder im inneren Gleichgewicht oder besteht aus makroskopischen Teilen, die jeweils im inneren Gleichgewicht sind und deren Einzelentropien sich zu der des Körpers aufsummieren.

<sup>9</sup>bei einem nicht gasförmigen Körper ist  $(T, V)$  evtl. durch weitere Zustandsvariable zu ergänzen.

<sup>10</sup>dabei kann das Medium natürlich nicht isoliert bleiben, man seinen Zustand von außen verändern, wobei i.allg. Arbeit geleistet wird und Wärme ausgetauscht. Über diese muß man Buch führen. Wenn man den Naturprozeß rückgängig machen kann, ohne daß zum Schluß Wärme mit der Außenwelt ausgetauscht wurde, dann war er reversibel.

Dabei  $S \rightarrow S'$ , wobei  $S = \sum_k S_k$ .

Weil alle beteiligten Körper einbezogen, dabei weder Arbeits- noch Wärmeaustausch mit Außenwelt.

Man kann auch diesen Naturprozeß auf reversibeln Wege wie folgt rückgängig machen:

*Schritt 1:* bringe Temperatur des Körpers 1 adiabatisch auf die von Körper 2.  
Entropien bleiben dabei unverändert.

*Schritt 2:* Kopple Körper 1 und 2 thermisch, isoliere sie aber thermisch vom Rest der Welt.  
Verändere dieses 2-Körpersystem adiabatisch, bis Körper 1 wieder Entropie  $S_1$  hat.  
Wenn dabei die Temperaturen beider immer gleich bleiben, ist das reversibel.

*Schritt 3:* Isoliere nun Körper 1 und bringe ihn auf seine Ausgangstemperatur  $T_1$ .

Damit sind die Folgen des Naturprozesses für Körper 1 rückgängig gemacht.

Dabei wurde Arbeit geleistet, aber keine Wärme mit der Außenwelt ausgetauscht, die Gesamtentropie also nicht geändert, sie ist immer noch  $S'$ .

Wiederhole diese Schritte mit Körper 2, wobei Körper 3 einbezogen werde.

Usw. analog mit den Körpern 3 bis  $N - 1$ .

Nun ist nur noch Körper  $N$  verändert.

Weil alle Rückprozesse bis hier reversibel waren und ohne Wärmeaustausch mit Außenwelt, ist die Gesamtentropie immer noch  $S'$ ,

die Entropie des Körpers  $N$  also  $S_N + (S' - S)$ .

Wir führen ihn nun zunächst adiabatisch auf seine Ausgangstemperatur  $T_N$  zurück, und dann isotherm unter thermischer Kopplung an ein externes Wärmebad  $T_N$  auf seine Anfangsentropie  $S_N$ .

Damit sind alle  $N$  Körper im Anfangszustand.

Was hat sich noch geändert?

Nur im letzten Schritt wurde die Wärmemenge  $T_N(S - S')$  aus einem externen Bad zugeführt.

Damit haben wir wieder die Situation wie bei einem Körper allein:

$S' > S$ : Es wurde Arbeit in Wärme umgewandelt, sonst nichts. Das geht, ist aber irreversibel.

Weil alle Rückprozesse reversibel waren, muß also der Naturprozeß irreversibel gewesen sein.

$S' = S$ : Körper und Bad unverändert, also muß der Naturprozeß reversibel gewesen sein.

$S' < S$ : Es wurde Wärme in Arbeit umgewandelt, sonst nichts.

Das verbietet der 2.HS, solche Naturprozesse also unmöglich.

Fazit:

Planck's Formulierung (5.1) des 2.HS ist für beliebig viele beteiligte Körper bewiesen. q.e.d.

### 5.5 Anwendung: Gleichgewichtsbedingung

Wir betrachten ein komplexes thermodynamisches System, das von der Umwelt isoliert ist.

Dieses möge sich so in makroskopische Subsysteme  $k = 1 \dots N$  aufteilen lassen, daß diese jeweils im inneren Gleichgewicht sind (aber nicht notwendig untereinander).

Jedes Teilsystem hat dann eine Entropie  $S_k$ .

Deren Differenz zwischen benachbarten Zuständen genügt  $T_k dS_k = \delta Q_i^{rev} = dU_k + p_k dV_k$ .

Die Gesamtentropie  $S = \sum_k S_k$  wächst und bleibt nur im Gleichgewicht konstant.

⇒ Bedingung für Gleichgewicht:  $S$  maximal, Nebenbedingung:  $U, V = \text{const.}$

Notwendige Bedingung für Maximum:

$$\begin{aligned} 0 &= dS = \sum_k dS_k = \sum_k \left( \frac{1}{T_k} dU_k + \frac{p_k}{T_k} dV_k \right) \quad \left| \quad dU = 0 \Rightarrow dU_1 = - \sum_{k=2,N} dU_k; \text{ für } dV \text{ analog,} \right. \\ &= \sum_{k=2,N} \left( \left[ \frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_1} \right] dU_k + \left[ \frac{p_k}{T_k} - \frac{p_1}{T_1} \right] dV_k \right). \end{aligned}$$

Das muß null werden für beliebige  $dV_k$  und  $dU_k$  ( $k = 2 \dots N$ ).

Das geht nur, wenn die eckigen Klammern einzeln verschwinden,

also alle  $T_k$  gleich sind und alle  $p_k$  gleich sind.

Bei einem abgeschlossenen System müssen im thermodynamischen Gleichgewicht die Temperaturen und Drücke aller Teilsysteme gleich sein.

### 5.6 Fundamentalrelation der Thermodynamik

Wir betrachten jetzt zwei infinitesimal benachbarte Zustände eines Körpers.<sup>11</sup>

Der Körper gehe von dem einen in den anderen über.

Dieser Prozeß sei für alle anderen beteiligten Körper (die Umwelt) reversibel, aber nicht notwendig für den Körper selbst.

Weiterhin sei

$\delta Q$ : beim Prozeß dem Körper aus der Umgebung zugeführte Wärmemenge<sup>12</sup>

$dS$ : Entropiedifferenz des Körpers, End- minus Anfangszustand.

$T$ : Temperatur des Körpers im Anfangszustand.

Dann gilt  $\delta Q \leq T dS$ , Gleichheit gdw. der Prozeß reversibel.

*Beweis:*

Für die Umgebung war der Prozeß reversibel (Voraussetzung),

ihre Veränderung kann also rückstandslos rückgängig gemacht werden.

<sup>11</sup>sie sollen sich so wenig unterscheiden, daß die Änderung jeglicher Zustandsfunktion linear in den Differenzen der Zustandsvariablen ist.

<sup>12</sup>Da der Prozeß über beliebige Umwege führen kann, muß  $\delta Q$  nicht unbedingt klein sein.

Das bleibt bei reversiblen Umweg auch so, nämlich erst dem Körper bei  $T$  reversibel die Wärmemenge  $-\delta Q$  zuführen und dann die Umwelt rückstandslos zurücksetzen.

Ergebnis:

- nur die Entropie des Körpers hat sich geändert und zwar
- um  $dS$  beim eigentlichen Prozeß,
- um  $-\delta Q/T$  beim reversiblen Rückführen der Wärme,
- insgesamt also um  $dS - \delta Q/T$ .

Das darf nicht negativ sein, also folgt obige Behauptung. q.e.d.

Kombination mit dem ersten Hauptsatz gibt:

$$dU - \delta W = \delta Q \leq T dS.$$

**Fundamentalrelation der Thermodynamik.** (5.7)

Daraus läßt sich ziemlich alles herleiten.

Man beachte bei dieser Kurzform:

$dS$  und  $dU$  sind die infinitesimal kleinen Entropie- und Energiedifferenzen zwischen benachbarten Zuständen und  $T$  die diesen Zuständen gemeinsame Temperatur<sup>13</sup>. Der Prozeß zwischen Nachbarzuständen kann aber über beliebig lange Umwege gehen, so daß  $\delta W$  und  $\delta Q$  nicht infinitesimal klein sein müssen.

---

<sup>13</sup>Also nicht die während des Prozesses, der ja durch beliebige Nichtgleichgewichtsprozesse gehen kann, die gar keine Temperatur haben. Es gibt hier im allg. nur 2 Temperaturen: die im Anfangs- und die im Endzustand. Beide unterscheiden sich aber laut Voraussetzung nur infinitesimal. Die rechte Seite der Ungleichung ist mit der Anfangstemperatur  $T dS$  und wäre mit der Endtemperatur  $(T + dT)dS$ . Der Unterschied  $dT dS$  ist zweiter Ordnung und damit vernachlässigbar.

## 6 Thermodynamische Potentiale

Sie kennen den Potentialbegriff aus

- Mechanik:  $\vec{F} = -\nabla U$
- Edynamik:  $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$ ;  $\vec{E} = -\nabla\varphi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$ .

Gemeinsamkeit: – die physikalischen Größen sind Ableitungen der Potentiale  
 – die Potentiale enthalten (fast) alle Information über das jeweilige System  
 – es sind wenige Funktionen.

Analog in Thdyn:

Eine Zustandsfunktion heißt **thermodynamisches Potential**, wenn

- sie das Gleichgewichtsverhalten des Systems vollständig bestimmt und
- ihre Ableitungen direkt die abhängigen Zustandsvariablen liefern.

(6.1)

Definieren kann man viel, gibt es so was wirklich?

Und wie findet man eine solche Potentiale?

Die Antwort folgt aus der Grundrelation der Thermodynamik (5.7).

Die thermodynamischen Potentiale sollen das Gleichgewichtsverhalten bestimmen, also

Beschränkung auf Gleichgewichtsprozesse. Grundrelation dafür:  $dU = TdS + \delta W$ .

Betrachten wie bisher Körper (Gas) mit 3 unabhängigen Zustandsvariablen, z.B.  $p, V, N$ .<sup>14</sup>

Bisher haben wir für solche Körper nur die Volumenarbeit  $-pdV$  betrachtet.

Dabei vorausgesetzt: die Teilchenzahl  $N$  bleibt beim Prozeß konstant.

Ab jetzt seien zusätzlich auch Gleichgewichtsprozesse zugelassen, bei denen sich  $N$  ändert.<sup>15</sup>

- Neu dabei:*
- das Hinzugügen von Teilchen macht i.allg. Arbeit,
  - diese ist proportional zur hinzugefügten Teilchenzahl  $dN$ ,
  - der Proportionalitätsfaktor sei  $\mu$ ,<sup>16</sup>
  - Die Gesamtarbeit also  $\delta W = -pdV + \mu dN$ .

Die Grundrelation erhält damit die für die thermodynamischen Potential wichtige Form

$$dU = TdS - pdV + \mu dN. \quad (6.2)$$

### 6.1 Innere Energie $U(S, V, N)$

*Annahme:*  $U$  sei als Funktion von  $S, V, N$  bekannt. Dann

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,N} dN.$$

<sup>14</sup>Die Verallgemeinerung auf beliebige Systeme ist nicht schwierig und kann z.B. im Nolting [4] nachgelesen werden. Weil dies aber die Schreibarbeit vergrößert und das Verständnis erschwert, verzichte ich hier auf die allgemeine Formulierung.

<sup>15</sup>Das ist z.B. der Fall, wenn unser Körper eine Flüssigkeit ist, von der ein Teil abdampft oder sich durch eine chemische Reaktion in einen anderen Stoff umwandelt.

Vergleich mit (6.2) gibt

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \quad \text{und} \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \quad \text{und} \quad \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}. \quad (6.3)$$

Fazit: **Die Zustandsfunktion  $U(S, V, N)$  ist ein thermodynamisches Potential.**

Anmerkungen:

- Insbesondere ist der Ausdruck für  $T$  die thermische Zustandsgleichung.
- Problem:  $S$  als unabhängige Zustandsvariable ist unhandlich.
- Die innere Energie als Funktion anderer Variablen ausdrückt, z.B.  $U(T, V, N)$ , ist aber kein thermodynamisches Potential mehr, weil ihre Ableitungen allein keine vollständige Berechnung aller anderen Zustandsgrößen gestatten, z.B. von  $p, S$ .
- Man nennt Zustandsvariablen, als Funktion derer eine Größe zum thermodynamischen Potential wird ihre *natürlichen Variablen*.

Die natürlichen Variablen der inneren Energie sind also  $S, V, N$ .

Gibt es auch ein thermodynamisches Potential mit den natürlichen Variablen  $T, V, N$ ?

Ja:

## 6.2 Freie Energie $F(T, V, N)$

Trick für die Ersetzung der natürlichen Variablen  $S$  durch  $T$ :

Subtrahiere  $d(TS) = TdS + SdT$  auf beiden Seiten von (6.2). Das gibt

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \quad \text{mit} \quad F = U - TS \quad (\text{Freie Energie}). \quad (6.4)$$

Das ist offensichtlich das vollständige Differential einer Zustandsfunktion mit den Variablen  $T, V, N$  und es gilt

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \quad \text{und} \quad p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} \quad \text{und} \quad \mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}. \quad (6.5)$$

Also,  $F$  ist das thermodynamische Potential mit den natürlichen Variablen  $T, V, N$ .

## 6.3 Enthalpie $H(S, p, N)$

Analog wird  $V$  durch  $p$  ersetzt, wenn man  $d(pV) = pdV + Vdp$  addiert. Dann wird

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN \quad \text{mit} \quad H = U - TS \quad (\text{Enthalpie}) \quad (6.6)$$

offensichtlich das vollständige Differential einer Zustandsfunktion mit den Variablen  $S, p, N$  und es gilt

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,N} \quad \text{und} \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,N} \quad \text{und} \quad \mu = \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,p}. \quad (6.7)$$

$H$  ist das thermodynamische Potential mit den natürlichen Variablen  $S, p, N$ .

#### 6.4 Freie Enthalpie $G(T, p, N)$

Man kann auch beide Schritte gleichzeitig machen. Das liefert

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad \text{mit } G = U - TS + pV \quad \textbf{(Enthalpie)} \quad (6.8)$$

als vollständiges Differential der Zustandsfunktion  $G(T, p, N)$  und es gilt

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} \quad \text{und} \quad V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} \quad \text{und} \quad \mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p}. \quad (6.9)$$

$G$  ist das thermodynamische Potential mit den natürlichen Variablen  $T, p, N$ .

Es gibt noch mehr thermodynamische Potentiale, dies sind aber die für uns wichtigsten.

Als ich studierte, haben wir uns die Zusammenhänge mit folgendem magischen Quadrat gemerkt:

<b>S</b>	<b>U</b>	<b>V</b>
<b>H</b>		<b>F</b>
<b>p</b>	<b>G</b>	<b>T</b>

Gelesen als **SUV**<sub>(suff)</sub> **Hilft F**ysikern **pei G**uten **T**aten.

Unsere 4 Potentiale stehen hier jeweils in den Seitenmitten des Quadrats zwischen ihren natürlichen Variablen (außer  $N$ , das allen gemeinsam ist).

Alle 4 Potentiale sind extensive Größen.

$G$  hat eine Besonderheit: es hängt nur von intensiven Größen (und  $N$ ) ab.

Also muß  $G(T, p, N)$  bei gegebenem  $T, p$  linear in  $N$  sein, wobei der Anstieg gemäß (6.9) gerade  $\mu$  ist, also

$$G(T, p, N) = \mu(T, p)N \quad \textbf{Gibbs-Duham-Relation.} \quad (6.10)$$

- das chemische Potential  $\mu$  ist also die freie Enthalpie pro Teilchen.
- es hängt nicht von der Teilchenzahl ab.
- wegen (6.9) gilt

$$S = -N \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p \quad \text{und} \quad V = N \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T. \quad (6.11)$$

Der letzte Punkt ist ein Beispiel für das Ableiten thermodynamischer Relationen aus den Potentialen.

Weitere Beispiele will ich mir schenken, die sind ähnlich dröge, wenn man nicht ein konkretes Problem zu lösen hat, wo's dann plötzlich hilft.

Aber folgendes ist von prinzipieller Bedeutung.

#### 6.5 Extremaleigenschaften thermodynamischer Potentiale

Wir wissen bereits:

In einem *abgeschlossenen System*<sup>17</sup> verlaufen alle Prozesse so, daß die Entropie nicht kleiner wird, es gilt  $dS \geq 0$ .

<sup>17</sup>weder Wärme- noch Arbeits- noch Teilchenaustausch mit Umwelt

Sie wächst, bis das Gleichgewicht erreicht ist und bleibt dann konstant.

Im Gleichgewicht ist die Entropie maximal,

es gilt  $dS = 0$  (Gleichgewichtsbedingung) für jede infinitesimale Zustandsänderung.

Nun spielt sich Physik selten in geschlossenen Systemen ab.

Ähnliche Aussagen gibt es aber auch für andere Konstellationen.

Betrachten wir einige.

### 6.5.1 Geschlossenes<sup>18</sup> System im Wärmebad bei konstantem Volumen

Oft werden Experimente bei konstanter Temperatur durchgeführt.

Und zwar so, daß alle Teile des Systems die Badtemperatur  $T$  haben.

Dann müssen alle Prozesse der Fundamentalrelation (5.7) genügen.

Sei weiterhin  $V = \text{const.}$  und  $N = \text{const.}$ , dann  $\delta W = 0$ , also  $TdS \geq dU$ .

Wegen  $T = \text{const.}$  gilt  $TdS = d(TS)$ , mithin  $d(U - TS) \leq 0$ . Also

$$dF \leq 0 \quad \text{Bei thermodynamischen Prozessen im Wärmebad ohne Arbeits- und Teilchenaustausch mit der Umgebung sinkt die freie Energie } F = U - TS \text{ und erreicht im Gleichgewicht ein Minimum.} \quad (6.12)$$

Vorsicht: wenn man das Volumen konstant hält, kann der Druck riesig werden und die ganze Apparatur samt Experimentator in die Luft jagen.

Weniger gefährlich ist es, den Druck konstant zu halten (z.B. auf Luftdruck):

### 6.5.2 geschlossenes System im Wärmebad bei konstantem Druck

Jetzt ist  $\delta W = -pdV$ , weiterhin  $T, p, N = \text{const.}$ ,

die Fundamentalrelation also  $0 \geq dU - TdS + pdV = d(U - TS + pV) = dG$ , mithin

$$dG \leq 0 \quad \text{Bei thermodynamischen Prozessen im Wärmebad unter konstantem Druck ohne Teilchenaustausch mit der Umgebung sinkt die freie Enthalpie } G = U - TS + pV \text{ und erreicht im Gleichgewicht ein Minimum.} \quad (6.13)$$

Das ist ein Leib- und Magensatz für Chemiker, die ihre Suppen oft bei gegebenen Drücken und Temperaturen brodeln lassen.

Ähnliche Extremalprinzipien sind leicht auch für andere Bedingungen bzw. Potentiale herleitbar.

Hier soll's genug sein.

Alles ist letztlich eine Umformulierung des Prinzips vom Entropiewachstum bzw. der beiden Hauptsätze.

Es ist nun an der Zeit, sich der statistischen Begründung dieser Hauptsätze zuzuwenden.

Dabei werden wir zusätzlich Methoden kennenlernen, wie man thermodynamische Potentiale theoretisch ausrechnen kann (zumindest im Prinzip).

---

<sup>18</sup>geschlossen = kein Teilchenaustausch mit der Umgebung.

**Übungsaufgabe 5 “Phasengleichgewicht” (zum 31.5.01):**

- a). Leiten Sie die Bedingungen für das Gleichgewicht zweier Körper her, wenn Druck  $p$  und Temperatur  $T$  durch äußere Bedingungen gegeben sind.
- Die beiden Körper mögen aus dem gleichen Stoff bestehen und Teilchen austauschen können. Sie mögen sich in verschiedenen Aggregatzuständen  $i = 1, 2$  befinden, deren chemische Potentiale  $\mu_i(p, T)$  als Funktion der Temperatur bekannt seien.
- b). Charakterisieren Sie die Menge aller Punkte  $(p, T)$  qualitativ, in denen Gleichgewicht herrscht.
- c). Beweisen Sie: wenn Teilchen vom Körper 1 in den Körper 2 wechseln, wird eine Wärmemenge  $Q_{12} := T(S_2 - S_1)$  aufgenommen, wobei  $S_i$  deren Entropie im Aggregatzustand  $i$  ist.
- d). Nutzen Sie ihre Ergebnisse zum Beweis der Formel von CLAUSIUS-CLAPEYRON.

**Lösung ÜA 5:**

- a)  $p, T = \text{const.} \Rightarrow G = G_1(N_1) + G_2(N - N_1) = \text{Minimum. } G_i = N_i \mu_i(p, T)$ . Also  $G = N_1(\mu_1 - \mu_2) + N_2 \mu_2$ .
- 3 Fälle:
- I)  $\mu_1 > \mu_2 \Rightarrow N_1 = 0$  gibt das Minimum (kein Phasengleichgewicht).
- II)  $\mu_1 = \mu_2 \Rightarrow$  minimal für alle  $N_1$ , Phasengleichgewicht.
- III)  $\mu_1 < \mu_2 \Rightarrow N_2 = 0$  gibt das Minimum, analog zu I)
- b)  $f(p, T) := \mu_1(p, T) - \mu_2(p, T) = 0$  gibt i.allg. eine Kurve in d.  $p, T$ -Ebene.
- c) Prozeß:  $(N_1, N_2) \rightarrow (N_1 - dN, N_2 + dN)$ , reversibel d.h. in Gleichgew.  $\mu_1 = \mu_2$ , dann  $\delta Q = T dS$ , Entropie extensiv:  $S_i = N_i s_i$  (wo  $s_i$  = Entropie pro Teilchen in Phase  $i$ ), also  $T dS = T(-s_1 dN + s_2 dN) = T(S_2 - S_1)$ .
- d) Clausius-Clapeyron:  
Tangente an Gleichgewichtskurve:  $df = f_p dp + f_T dT = 0 \Rightarrow dp/dT = -f_T/f_p$ , wo  $f = \mu_1 - \mu_2$ . Damit  $f_T = (s_2 - s_1)$ ,  $f_p = (v_1 - v_2)$  wo  $v_i$  = Volumen pro Teilchen. Also  $dp/dT = (s_2 - s_1)/(v_2 - v_1) = Q_{12}/(T \Delta V)$ , q.e.d.

## Teil II

# Statistische Thermodynamik

Die Statistische Thermodynamik verfolgt 2 Ziele:

- 1.) Die allgemeinen Gesetze der Thermodynamik aus mikroskopischen Bewegungsgesetzen abzuleiten.
- 2.) Die thermodynamischen Eigenschaften (Zustandsgleichungen, ...) konkreter Stoffe zu berechnen.

Ziel 1 setzt mikroskopische Bewegungsgesetze voraus.



Boltzmann (1844-1906, Begründer der statistischen Physik) nahm an, daß die Teilchen der klassischen Mechanik genügen.

Bald nach Herausbildung der Quantenmechanik konnte man zeigen, daß auch diese zu den Hauptsätzen der Thermodynamik führt.

Das ist ein Wunder, wenn man bedenkt, wie unterschiedlich die Zustandsbegriffe von klassischer und Quantenmechanik sind!

Andererseits muß es so sein, wenn die Erfahrungssätze der Thermodynamik allgemeine Gültigkeit haben sollen, die nicht von den Details der mikroskopischen Beschreibung abhängt.

Zur Begründung der Thermodynamik sollte also eine universelle Eigenschaft der mikroskopischen Bewegung ausreichen, die sowohl in klassischer als auch Quantenmechanik gegeben ist.

Wir werden sehen:

das ist die Determiniertheit der zeitlichen Entwicklung des mikroskopischen Zustands.

## 7 Abgeschlossene Systeme

Wir betrachten makroskopische Systeme, deren Teilchenzahl  $N$  gigantisch ist.

Zunächst Beschränkung auf isolierte Systeme im Gleichgewicht.

### 7.1 Makrozustand

Einen Zustand im Sinne der phänomenologischen Thermodynamik nennen wir Makrozustand.

Er wird durch einige wenige Zustandsgrößen bestimmt,

bei einem abgeschlossenen System im Gleichgewicht sind das  $M = U, V, N$ .

### 7.2 Mikrozustände

Einen auch mikroskopisch vollständig bestimmten Zustand nennen wir Mikrozustand.

klassische Teilchen: eine Koordinate und einen Impuls pro Freiheitsgrad,  $m = (q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N})$ .

Diese spannen einen  $6N$ -dimensionalen Raum auf, den Phasenraum.

Ein Mikrozustand ist ein Punkt im Phasenraum, kurz  $m = (q, p)$ .

Quantenteilchen: eine Zustandsfunktion  $\Psi(q)$  aus dem Hilbertraum.

### 7.3 Erreichbare Mikrozustände

Sei nun ein Makrozustand  $M$  gegeben.

Dieser kann von unzähligen Mikrozuständen  $m$  realisiert werden.

Natürlich nur von solchen, deren Energie  $U$  ist.

Diese nennen wir erreichbare Mikrozustände des gegebenen Makrozustands.

Klassisch: alle Punkte auf der Hyperfläche  $H(q, p) = U$ .

Quantenmechanisch: alle stationären Zustände zur Energie  $U$ .

Also alle Lösungen von  $\hat{H}\Psi_m = E_m\Psi_m$ , für die  $E_m = U$ .

$m$  repräsentiert dabei die Quantenzahlen der stationären Zustände.

### 7.4 Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandes

Es ist hoffnungslos vorhersagen zu wollen, ob und wann ein Mikrozustand mal erreicht wird.

Die Statistik macht Aussagen über Mittelwerte und deren Schwankungen.

Eine physikalische Größe  $f$  habe im Mikrozustand  $m$  den Wert  $f_m$ . Dann ist

$$\bar{f} = \sum_m w_m f_m \quad \text{der Mittelwert von } f, \quad (7.1)$$

$$\Delta f = \sqrt{\sum_m w_m (f_m - \bar{f})^2} \quad \text{die Schwankung von } f. \quad (7.2)$$

Zur Mittelung braucht man die Häufigkeiten  $w_m$  der Mikrozustände.

Wie könnte man die bestimmen? Im Prinzip so:

- ermittle in regelmäßigen Zeitabständen den Mikrozustand
- zähle die Anzahl  $N_m$  des Auftretens von  $m$
- Häufigkeit =  $N_m/N$  (wo  $N = \sum_m N_m$  Gesamtzahl d. Messungen)
- besser: Häufigkeit von  $m$  gleich  $\lim_{N \rightarrow \infty} N_m/N$ .

*Schönheitsfehler:* Das Ergebnis könnte vom Anfangszustand abhängen.

*Ausweg:* Wir betrachten Systeme, die nach hinreichend langer Zeit immer ins makroskopische Gleichgewicht übergehen.

Mittelwerte (7.1) und Schwankungen (7.2) makroskopischer Größen hängen dann nicht mehr vom Anfangszustand ab.

Sie können also mit Häufigkeiten  $w_m$  berechnet werden, die über alle möglichen Anfangszustände gemittelt sind.

**Definition:**

Unter der *Wahrscheinlichkeit*  $w_m$  eines Mikrozustandes  $m$  verstehen wir die relative Häufigkeit, mit der er in Systemen mit gegebenem Makrozustand  $M$  auftritt, wenn über die Zeit und über alle erreichbaren Anfangszustände gemittelt wird. Verschiedene Anfangszustände gehen dabei mit gleichem Gewicht ein.

Kann man diese Wahrscheinlichkeiten  $w_m$  ausrechnen? Ja, ganz allgemein und das Ergebnis überrascht:

In einem abgeschlossenen System mit dem Makrozustand  $M$  haben alle erreichbaren Mikrozustände die gleiche Wahrscheinlichkeit. Es gilt also

$$w_m(M) = \begin{cases} 0 & \text{falls } m \text{ nicht erreichbar,} \\ 1/g(M) & \text{falls } m \text{ erreichbar.} \end{cases} \quad (7.3)$$

Dabei ist  $g(M)$  die Zahl der erreichbaren Mikrozustände von  $M$ , genannt sein statistisches Gewicht.

### Beweis für klassische Systeme

Ausschlaggebend ist die Determiniertheit der Zustandsänderung:

bei gegebenem Anfangszustand  $m_0 = (q_0, p_0)$  gibt es genau eine Bahnkurve  $m(t) = (q(t), p(t))$ ,

das bedeutet eine eineindeutige Abbildung der Menge aller erreichbaren Mikrozustände in sich.

Mittelung über alle erreichbaren Anfangszustände mit gleichem Gewicht bedeutet zu jeder Zeit Mittelung über alle erreichbaren Zustände mit gleichem Gewicht<sup>19</sup>. q.e.d.

### Beweis für Quantensysteme

Das gleiche, denn die Zustände entwickeln sich auch in der QM deterministisch.<sup>20</sup>

Anmerkung: Die Aussage (7.3) scheint dem gesunden Menschenverstand zu widersprechen. Ein Zustand, wo alle Teilchen in einer Ecke sitzen, soll die gleiche Wahrscheinlichkeit haben, wie einer, wo sie schön gleich verteilt sind?

Doch! Dieser Widerspruch ist ein scheinbarer.

Denken wir ans Zahlenlotto. Jede Zahlenkombination hat die gleiche Wahrscheinlichkeit. Also (1,2,3,4,5,6) wird auf lange Sicht ebenso häufig gezogen, wie (6,13,16,26,35,49). Erstere Kombination gehört zur Kategorie "alle Zahlen der Reihe nach in einer Ecke", die zweite zur Kategorie "Zahlen einigermaßen gleichverteilt". Der gesunde Menschenverstand weiß, Kategorie 2 ist sehr häufig, Kategorie 1 extrem selten. Das liegt aber nicht daran, dass der Mikrozustand (6,13,16,26,35,49) häufiger auftritt als der Mikrozustand (1,2,3,4,5,6), sondern daran, dass der Makrozustand "Zahlen einigermaßen gleichverteilt" noch durch extrem viele andere Mikrozustände realisiert werden kann (fast alle sind von diesem Typ), der Makrozustand "alle Zahlen der Reihe nach in einer Ecke" aber nur noch durch (44,45,46,47,48,49).

## 7.5 Statistisches Ensemble: mikrokanonische Gesamtheit

Mitteln über die Anfangszustände ist Mittelung über ein Ensemble von Systemen.

Ein solches statistische Ensemble besteht aus einem Pulk identischer Systeme, die aus verschiedenen Mikrozuständen starten und sich danach unabhängig voneinander entwickeln.

Bei abgeschlossenen Systemen ist am Start jeder Mikrozustand der Energie  $U$  mit genau einem System besetzt. Wie wir gesehen haben, bleibt er auch danach einfach besetzt (wenn auch evtl. mit einem anderen System). Man nennt dieses stabile Ensemble von Systemen mit festgelegter Energie  $U$  eine mikrokanonische Gesamtheit.

<sup>19</sup>das Zeitmittel läuft also leer, was aber nicht weiter stört.

<sup>20</sup>Man sieht es hier aber auch ganz einfach explizit: Betrachten wir zunächst einen konkreten Anfangszustand  $|m_0\rangle$ . Das ist ein stationärer Zustand. Er ändert sich also zeitlich nicht (bis auf einen hier unwesentlichen Phasenfaktor). Mitteln über alle Anfangszustände  $m_0$  liefert also immer das gleiche wie zu Beginn. q.e.d.

## 7.6 Informationsentropie eines Makrozustandes

Wir werden sehen: die Zahl  $g$  erreichbarer Mikrozustände ist gigantisch. Es ist deshalb günstig, mit dem Logarithmus zu arbeiten.

$$\sigma(M) = \ln g(M) \quad \underline{\text{Informationsentropie}} \text{ eines abgeschlossenen Systems im Makrozustand } M \quad (7.4)$$

Informationsentropie aus folgenden Gründen:

- die Informationskapazität von  $g$  Zuständen ist  $\log_2 g$  bit =  $\ln g / \ln 2 = \sigma / \ln 2$ .
- wir werden sehen: thermodynamische Entropie  $S = k\sigma$ .

## 7.7 Modellfall ideales Gas

Modell:  $N$  wechselwirkungsfreie Teilchen eingesperrt in einem Würfel  $V = L^3$ .

Mikrozustände: Erinnerung an Quantenmechanik

- 1 Teilchen in 1D eingesperrt auf Länge  $L$ :  
 $E(n) = n^2 E_V$  mit  $E_V = \frac{h^2}{8mL^2}$ <sup>21</sup> und  $n = 1, 2, \dots$
- 1 Teilchen 3D: einfach die Summe der Energien der einzelnen Dimensionen  
 $E(k, l, m) = (k^2 + l^2 + m^2) E_V$  mit  $k, l, m$  beliebig natürlich.
- analog  $N$  Teilchen in 3D:  
 $E(\vec{n}) = \vec{n}^2 E_V$ , dabei  $\vec{n}$  Vektor aus  $3N$  natürlichen Zahlen.

Ein Mikrozustand wird hier durch ein  $3N$ -Tupel natürlicher Zahlen charakterisiert,  $m = \vec{n}$ .

Erreichbare Mikrozustände: Jene mit  $E(\vec{n}) = U$  bzw.  $\vec{n}^2 = U/E_V$ .

Statistisches Gewicht:

$$\begin{aligned} g &= \text{Anzahl } 3N\text{-dimensionaler natürlichzahliger Vektoren } \vec{n} \text{ mit der Länge } \sqrt{U/E_V}. \\ &= \text{Zahl von Punkten mit natürlichzahligen Koordinaten auf Kugeloberfläche} \\ &\quad \text{mit Radius } r = \sqrt{U/E_V} \text{ im } R^{3N}. \\ &\approx \text{Zahl dieser Punkte in Kugelschale der Dicke } 1 \quad (\text{falls } r \gg 1, N \gg 1) \\ &= \frac{1}{2^{3N}} \frac{dV(r)}{dr} \text{ wo } V(r) = \frac{(\sqrt{\pi}r)^{3N}}{(3N/2)!} \text{ Kugelvolumen. (3N gerade)} \\ &\quad \text{identische Mikroteilchen ununterscheidbar } \Rightarrow \text{ teilen durch } N! \text{ Vertauschungen} \\ &= \frac{3\pi^{3N/2}}{(N-1)!(3N/2)!2^{3N}} \left(\frac{U}{E_V}\right)^{(3N-1)/2}. \end{aligned}$$

Übergang zur Informationsentropie, dabei beachten  $N \approx N_A \approx 10^{23} \gg \gg 1$ , also  $N-1 = N$ ,  $\ln N! = N \ln N - N$  (Stirling-Formel) und  $E_V = h^2/(8mL^2)$ , gibt:

$$\sigma(U, V, N) = N \ln \left[ \left( \frac{4\pi m U}{3h^2 N} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] + \frac{5}{2}N. \quad (\text{Informationsentropie ideales Gas}) \quad (7.5)$$

<sup>21</sup>hier ist  $m$  die Teilchenmasse. Der intelligente Leser wird das von dem  $m$  für Mikrozustand unterscheiden können.

**Abschätzung typischer Größenordnungen**

Machen wir für 1 mol Gas unter Normalbedingungen.

$N = N_A \approx 6 \times 10^{23}$ . Groß genug für jegliche Statistik.

$U = 1.5NkT \approx 10^{24} \times 1.4 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 300\text{K} \approx 4\text{kJ}$ .

$E_V = h^2/8mL^2$  mit sagen wir  $m = 10^4 m_e \approx 10^{-26} \text{ kg}$  (He) sowie  $L^3 = 22 \text{ l}$  gibt

$E_V = (6 \times 10^{-34} \text{ Js})^2 / (8 \times 10^{-26} \text{ kg} \times 0.08 \text{ m}^2) \approx 5 \times 10^{-41} \text{ J}$ .

Also ist der Kugelradius  $r = \sqrt{U/E_V} \approx 10^{22}$  wirklich extrem viel größer als 1.

Für die Informationsentropie ergibt sich  $\sigma \approx (10 + 2.5)N \approx 10^{25}$ .

Und das statistische Gewicht ist noch gigantischer:  $g = e^\sigma = 10^{10^{24}}$ !

Eine Zahl mit  $10^{24}$  Ziffern! Unvorstellbar riesig.

Ihr Informationsgehalt ist:  $10^{25} \text{ bit} = 10^{15} \text{ Gigabyte}$ .

Mehr als 100000 Gigabyte pro Erdbewohner. Alle Computer der Welt reichen nicht zum Abspeichern.

*Fazit:* Die Informationsentropie  $\sigma$  hat etwa die gleiche Größenordnung wie die Teilchenzahl  $N$ . Sie ist also riesig und das statistische Gewicht  $g = e^\sigma$  überaus gigantisch. Dies gilt nicht nur für das ideale Gas, sondern für die meisten makroskopische Systeme.

**8 Thermischer Kontakt: Temperatur & Entropie**

System 1	System 2
$U_1$	$U_2$
$V_1$	$V_2$
$N_1$	$N_2$

festе Wand: durchlässig f. Energie (Wärme)  
undurchlässig f. Teilchen

Wir betrachten jetzt ein abgeschlossenes System, daß aus 2 Teilsystemen in Wärmekontakt besteht.

Alles folgende gilt analog auch für mehrere Teilsysteme.

Es sei kein Teilchenaustausch möglich.

Auch die Volumina  $V_i$  seien unveränderlich.

Beide Teile seien makroskopisch,  $N_1 \approx N_2 \approx N_A$ .

Die Kopplung der Teilsysteme sei hinreichend schwach, so daß

- Mikrozustände gegeben durch  $m = (m_1, m_2)$ , wo  $m_i$  die Quantenzahlen der ungestörten Teilsysteme,
- die Teilsysteme damit statistisch unabhängig,
- Gesamtenergie gleich Summe der Teilenergien,  $E_m = E_{1,m_1} + E_{2,m_2}$ , bzw.  $U = U_1 + U_2$ .

**8.1 Wahrscheinlichkeit einer Konfiguration**

Das Teilsystem 1 kann jede Energie  $U_1 \in [0, U]$  haben, Teil 2 hat dann jeweils  $U_2 = U - U_1$ .

Wir bezeichnen dies als verschiedene Konfigurationen des Gesamtsystems.

In unserem Falle können die verschiedenen Konfigurationen durch  $U_1$  unterschieden werden.

Die Zahl der Mikrozustände zu einer Konfiguration ist wegen der statistischen Unabhängigkeit der Teile gleich dem Produkt der Zahlen erreichbarer Mikrozustände in den Teilen:<sup>22</sup>

$$g_K(U_1) = g_1(U_1) \cdot g_2(U - U_1). \quad (8.1)$$

<sup>22</sup>Zur Vereinfachung werden hier und im folgenden die Argumente  $V_i, N_i$  nicht ausgeschrieben, da sie laut Voraussetzung ohnehin unveränderlich sind.

Das statistische Gewicht des Gesamtsystems ist damit

$$g_{tot}(U) = \sum_{U_1} g_1(U_1)g_2(U - U_1). \quad (8.2)$$

Wie häufig tritt die Konfiguration mit der Energie  $U_1$  auf? Offensichtlich

$$w_K(U_1) = \frac{g_K(U_1)}{g_{tot}(U)} = \frac{g_1(U_1)g_2(U - U_1)}{g_{tot}(U)}. \quad (8.3)$$

Logarithmen sind günstiger:

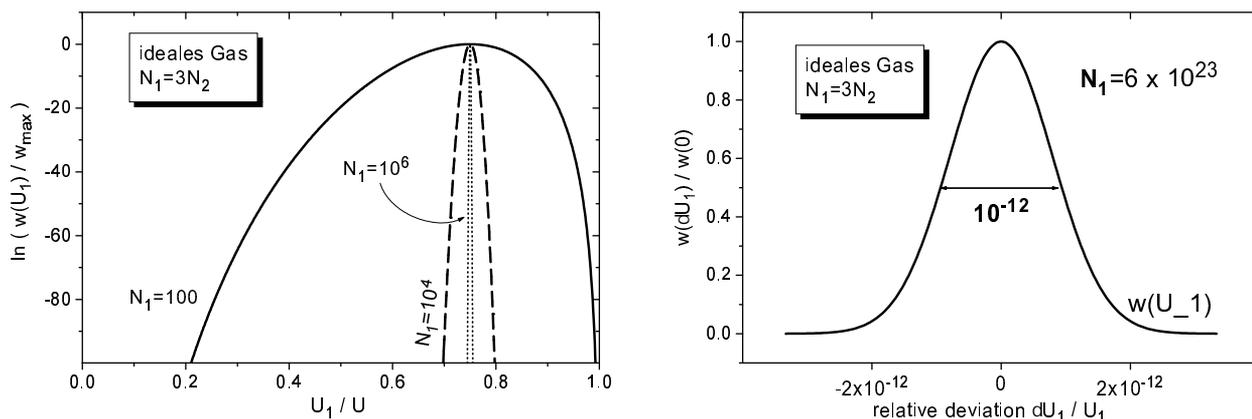
$$\ln w_K(U_1) = \sigma_K(U_1) - \sigma_{tot}(U) = \sigma_1(U_1) + \sigma_2(U - U_1) - \sigma_{tot}(U) \quad (\text{mit } \sigma_i = \ln g_i) \quad (8.4)$$

Konkret für 2 ideale Gase:

Da hatten wir  $\sigma_i = \ln g_i = \frac{3}{2}N_i \ln U_i + C_i$ , wobei  $C_i$  unabhängig von  $U_i$ .

Also ergibt sich  $\ln w_K(U_1) = \frac{3}{2}[N_1 \ln U_1 + N_2 \ln (U - U_1)] + C$

Diese Funktion ist in der linken Abbildung für wachsende  $N_1$  dargestellt.



Es tritt ein Maximum auf, das mit wachsender Teilchenzahl rasch schärfer wird.

Bei realistischen Teilchenzahlen ist dies nur etwa  $10^{-12}U_1 \approx U_1/\sqrt{N}$  breit !!!

Die rechte Abbildung zeigt dafür die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $w_K(U_1)$ .

Dies gilt nicht nur speziell für ideale Gase, sondern ist typisch für makroskopische Systeme.

**Fazit:** Die Häufigkeitsverteilung  $w_K(U_1)$  der Konfigurationen hat ein ausgeprägtes Maximum, dessen Halbwertsbreite nur etwa  $U_1/\sqrt{N_1} \approx 10^{-12}U_1$  ist.

So genau kann niemand Energien messen, also ist der Mittelwert  $\bar{U}_1 = \sum_{U_1} w_K(U_1)U_1$  praktisch gleich dem wahrscheinlichsten Wert und man findet das System praktisch immer in der wahrscheinlichsten Konfiguration.

## 8.2 Entropie

Wenn praktisch alle Mitglieder des statistischen Ensembles die wahrscheinlichste Konfiguration haben, ist dies die Gleichgewichtskonfiguration des Gesamtsystems.

Die Bedingung für thermisches Gleichgewicht ist also, daß  $g_1g_2$  maximiert wird.

Besser mit den Logarithmen:  $\sigma_1 + \sigma_2$  muß maximiert werden.

Jetzt erinnern wir uns an die Thermodynamik, insbesondere (5.1):

*“Jeder in der Natur stattfindende Prozeß verläuft in der Art, daß die Summe der Entropien sämtlicher an dem Prozeß irgendwie beteiligten Körper nicht kleiner wird”*

Anscheinend hat  $\sigma_1 + \sigma_2$  gerade diese Eigenschaft, maximal zu sein im Gleichgewicht.

Also spielt  $\sigma$  die Rolle der Entropie. Fehlt nur ein konstanter Faktor:

$$\boxed{S = k\sigma = k \ln g}. \quad (8.5)$$

Das ist die berühmte Entropie-Formel von Boltzmann. Auf seinem Grabstein steht sie in der Form<sup>23</sup>  $S = k \ln W$ . Daß  $k$  gerade die Boltzmannkonstante ist, werden wir gleich sehen.

### 8.3 Temperatur

Notwendige Bedingung für das Maximum von  $\sigma_1 + \sigma_2$ :

$$0 = \frac{\partial}{\partial U_1} [\sigma_1(U_1) + \sigma_2(U - U_1)] = \sigma_1'(U_1) - \sigma_2'(U - U_1). \quad (\text{wo } \sigma' = \frac{\partial \sigma}{\partial U})$$

Thermisches Gleichgewicht erfordert also Gleichheit von  $\sigma'$  in beiden Untersystemen. Da  $\sigma'$  oft vorkommt, führen wir ein neues Symbol ein:

$$\beta := \frac{\partial \sigma}{\partial U}. \quad (8.6)$$

Erinnerung an Thermodynamik:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial k\sigma}{\partial U} = k\beta \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\beta = \frac{1}{kT}} \quad (8.7)$$

*Test für's ideale Gas:*

$$\sigma = \frac{3}{2}N \ln U + C \quad \Rightarrow \quad \beta = \frac{3N}{2U} \quad \Rightarrow \quad U = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2}NkT.$$

Das stimmt, wenn  $k$  tatsächlich die Boltzmannkonstante ist.

---

<sup>23</sup>Wird jedenfalls immer behauptet, ich war noch nicht dort.

**Übungsaufgabe 6 (zum 14.6.01)**

Beweisen Sie die Näherungsformel

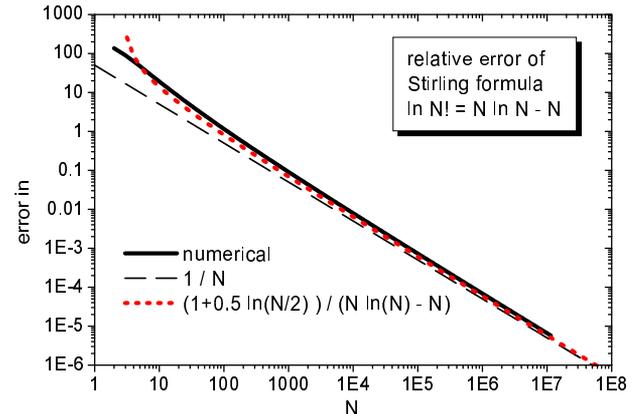
$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad \text{Stirling-Formel}$$

und diskutieren Sie ihre Genauigkeit als Funktion von  $N$ .**Lösung:**

$$\ln N! = \sum_{n=1}^N \ln n \approx \int_1^N \ln n \, dn = [n \ln n - n]_1^N = N \ln N - N + 1 \approx N \ln N - N$$

Die Abweichung zwischen exaktem und Näherungswert ist  $\Delta_N = \ln N! - N \ln N + N$ . Diese ändert sich mit  $N$  folgendermaßen:

$$\begin{aligned} \Delta_N - \Delta_{N-1} &= 1 + (N-1) \ln \left[ 1 - \frac{1}{N} \right] \\ &\stackrel{N \gg 1}{\approx} \frac{1}{2N} \\ \Rightarrow \Delta_N &= \Delta_1 + \sum_{n=2}^N [\Delta_n - \Delta_{n-1}] \\ &\approx \Delta_1 + \int_2^N \frac{dn}{2n} = 1 + \frac{1}{2} \ln \frac{N}{2} \\ \Rightarrow \frac{\Delta_N}{\ln N!} &\rightarrow \frac{1}{2N} \end{aligned}$$

Bei unseren gigantischen Zahlen  $N \approx 10^{23}$  ist der relative Fehler also praktisch null.**Übungsaufgabe 7 (zum 14.6.01)**Betrachten Sie ein System von  $N$  identischen harmonischen Oszillatoren. Es besitze die Energie

$$E = \left( n + \frac{N}{2} \right) \hbar \omega \quad (n \geq 0; \text{ ganz}).$$

- Berechnen Sie das statistische Gewicht  $g(E)$ .
- Berechnen Sie Entropie  $S$  und Temperatur  $T$  als Funktionen der Energie  $E$ .
- Geben Sie den Zusammenhang zwischen der Quantenzahl  $n$  und der Temperatur  $T$  an.

**Lösung:** Das ist Aufgabe 2.2.5 aus dem Nolting [5]. Lösung auf Seite 396. Schauen Sie mal in diese nützliche Buch!

## 8.4 Druck und chemisches Potential

Formel (8.5) für die Entropie hat weitere Konsequenzen.

Aus der Thermodynamik wissen wir nämlich  $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$ , d.h., die Entropie  $S$  ist als Funktion dieser Variablen ein thermodynamisches Potential.

Aus ihr läßt sich nicht nur die Temperatur gemäß (8.7) berechnen, sondern auch alle anderen relevanten Variablen:

$$p = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = kT \left( \frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{U,N} \quad \text{Druck} \quad (8.8)$$

$$\mu = - T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} = -kT \left( \frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{U,V} \quad \text{chemisches Potential} \quad (8.9)$$

Die Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften eines abgeschlossenen Systems ist damit gemäß (8.5) auf die Berechnung der Zahl  $g$  seiner Mikrozustände als Funktion von  $(U, V, N)$  zurückgeführt.

### Test am idealen Gas:

Formel (7.5) in die Druckformel eingesetzt liefert  $p = \frac{kTN}{V}$ . Das ist gerade die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases. Die kalorische Zustandsgleichung hatten wir schon im vorigen Abschnitt aus der Temperaturformel erhalten. Mit dem chemischen Potential werden wir uns erst später befassen.

### Rolle von Druck und chemischem Potential für das Maximum der Konfigurationsentropie

Nun kehren wir zu unseren beiden Teilsystemen zurück. Bisher hatten wir nur Energieaustausch zugelassen und gefunden, daß die Konfigurationsentropie  $\sigma_1 + \sigma_2$  maximal wird, wenn beide Temperaturparameter (8.7) gleich sind. Läßt man auch veränderliche Teilvolumina bei konstantem Gesamtvolumen zu (Zwischenwand beweglich), ergibt sich analog als zusätzliche Bedingung für das Entropiemaximum gerade die Gleichheit beider  $\partial\sigma_i/\partial V_i$ , d.h. der Drücke. Die wahrscheinlichste Konfiguration ist unter diesen Bedingungen jene mit gleichen Temperaturen und Drücken in beiden Teilen. Wird zusätzlich noch Teilchenaustausch zugelassen, müssen zusätzlich noch die beiden chemischen Potentiale gleich sein. Das sind gerade die Bedingungen für das Gleichgewicht aus der phänomenologisch Thermodynamik. Die wahrscheinlichste Konfiguration der Statistik entspricht also dem Gleichgewicht der Phänomenologie.

Im folgenden wollen wir uns der Einfachheit halber wieder auf den Energieaustausch beschränken.

## 8.5 Gesetz der Entropiezunahme

Nehmen wir nun an, daß die beiden Teilsysteme zunächst voneinander isoliert sind und irgendwelche Energien  $U_{i0}$  haben. Die Zahl erreichbarer Mikrozustände in dieser Anfangskonfiguration ist offensichtlich das Produkt der Zahlen erreichbarer Mikrozustände in den voneinander isolierten Teilsystemen. Entsprechend ist die Entropie des Gesamtsystems gleich der Konfigurationsentropie

$$\sigma_K(U_{10}, U_{20}) = \ln g_1(U_{10})g_2(U_{20}) = \sigma_1(U_{10}) + \sigma_2(U_{20}).$$

Nun lassen wir (schwachen) Energieaustausch zu. Damit ändern sich die Bedingungen des Gesamtsystems schlagartig. Wie es darauf konkret reagiert, sagt uns die Statistik nicht. Es geht erfahrungsgemäß in einen neuen Gleichgewichtszustand über. Wenn es das tut, nimmt es die makroskopischen Eigenschaften an, die für das statistische Ensemble unter den neuen Bedingungen typisch sind.

Seine Energie bleibt  $U = U_{10} + U_{20}$ , aber die Menge erreichbarer Mikrozustände vergrößert sich um alle Konfigurationen mit  $U_1 \neq U_{10}$ . Damit wächst auch die Entropie:

$$\sigma(U) = \ln \sum_{U_1} g_1(U_1)g_2(U - U_1) = \ln \left\{ g_1(U_{10})g_2(U_{20}) + \sum_{U_1 \neq U_{10}} g_1(U_1)g_2(U - U_1) \right\} \quad (8.10)$$

$$> \ln g_1(U_{10})g_2(U_{20}) = \sigma_K(U_{10}, U_{20}). \quad (8.11)$$

Das ist das Gesetz der Entropiezunahme aus der Sicht der Statistik.

## 8.6 Additivität der Entropie

Was passiert, wenn die Anfangskonfiguration schon die wahrscheinlichste war?

Dann (und nur dann) ist die Entropie des gekoppelten Systems gleich der Summe der Einzelentropien:

$$\sigma(U) = \sigma_1(U_{10}) + \sigma_2(U_{20}) \quad \text{gdw.} \quad \sigma_1(U_{10}) + \sigma_2(U_{20}) = \max_{U_1 \in [0, U]} \sigma_1(U_1) + \sigma_2(U - U_1), \quad (8.12)$$

Zumindest im Rahmen jeder vernünftigen Meßgenauigkeit.

Begründung:

Wir wissen, das Maximum von  $g_1(U_1)g_2(U - U_1)$  ist extrem scharf.

Seine Halbwertsbreite ist von der Ordnung  $\Delta U_1 = U_1/\sqrt{N} \approx 10^{-12}U_1$ .

Der Abstand benachbarter  $U_1$ -Werte in der Summe (8.10) ist sinnvollerweise die Meßgenauigkeit  $\Delta E_{mess}$ .

Praktisch realisierbar sind nur Genauigkeiten  $\Delta E_{mess} \gg 10^{-12}U_1$ .

Die  $U_1$ -Werte in der Summe (8.10) liegen also sehr viel weiter auseinander, als das Maximum breit ist.

Es trägt dann nur das Maximum zur Summe bei. q.e.d.

Zahlenbeispiel:

In der Nähe des Maximums gilt  $g_K(U_{10} + \delta U) = g_K(U_{10})e^{-(\delta U/\Delta U_1)^2}$ .

Der dem Maximum nächste Summand ist also um den Faktor  $e^{-(\Delta E_{mess}/\Delta U_1)^2}$  kleiner als dieses.

Eine erreichbare Meßgenauigkeit ist auf alle Fälle kleiner als  $10^{-9}U_1 \approx 1000\Delta U_1$ ,

also ist dieser Faktor praktisch immer kleiner als  $e^{-10^6} \approx 10^{-434000}$ ,

der erste Summand neben dem Maximum bringt eine Korrektur frühestens in der 434tausendsten Stelle nach dem Komma, alle anderen Summanden sind noch extrem viel kleiner !!!

*Merke:* beide Teile waren hier gleichberechtigt makroskopisch.

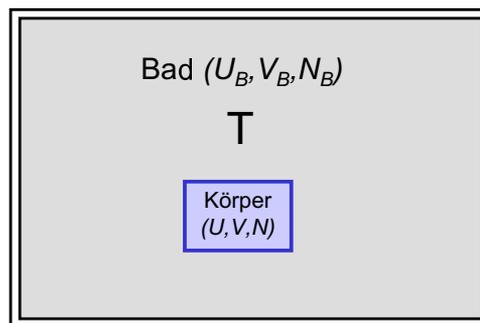
## 9 Körper im Wärmebad

Wie hängen die thermodynamischen Eigenschaften eines Körpers<sup>24</sup> von der Temperatur ab?

Will man dies experimentell untersuchen, hält man den Körper am besten im Gleichgewicht mit einem Wärmebad, das die jeweils gewünschte Temperatur  $T$  hat. Das Bad muß diese Temperatur unabhängig vom Wärmeaustausch mit dem Körper (z.B. bei isothermer Expansion) konstant halten können. Es muss also eine sehr viel größere Wärmekapazität als dieser besitzen.

Theoretisch beschreiben wir diese Situation dadurch, daß wir den Körper hinreichend schwach mit einem sehr viel größeren System als Wärmebad koppeln und beide zu einem Übersystem zusammenfassen, das vom Rest der Welt vollständig isoliert ist.

Für dieses abgeschlossenen Übersystem können wir dann die Ergebnisse der letzten beiden Kapitel nutzen. Wir beschreiben den Körper durch die Makrovariablen  $U, V, N$  und das Bad durch  $U_B, V_B, N_B$ . Volumina und Teilchenzahlen seien zunächst wieder fest, so daß wir uns nur um den Energieaustausch zwischen Körper und Bad kümmern müssen. Die Gesamtenergie  $U_{tot} = U + U_B$  bleibt dabei konstant.



### 9.1 Boltzmann-Verteilung $w_m(T)$

Sei  $m$  ein beliebiger Mikrozustand des Körpers. Seine Energie sei  $E_m$ .

Im mikrokanonischen Ensemble des abgeschlossenen Übersystems kann er mit allen erreichbaren Mikrozuständen des Bades zur Energie  $U_B = U_{tot} - E_m$  kombiniert werden. Das sind  $g_B(U_B)$  Stück. Für seine Häufigkeit gilt also

$$w_m(T) \sim g_B(U_{tot} - E_m) = e^{\sigma_B(U_{tot} - E_m)} \quad E_m \ll U_{tot} \quad e^{\sigma_B(U_{tot}) - \beta E_m + \dots} \sim e^{-\beta E_m}.$$

Normiert man noch, so ergibt sich die

$$\text{Boltzmann-Verteilung } w_m(T) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_m} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right), \quad \text{mit } Z = \sum_m e^{-\beta E_m} \quad (9.1)$$

Der Normierungsfaktor  $Z$  wird Zustandssumme genannt.

Die Boltzmannverteilung ist von fundamentaler Bedeutung. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit (relative Häufigkeit) an, den Körper in einem bestimmten<sup>25</sup> Mikrozustand  $m$  zu finden, wenn er im Gleichgewicht mit einem Wärmebad der Temperatur  $T$  ist.

### 9.2 Mittelwerte: Kanonisches Ensemble

Mit der Boltzmannverteilung kann man leicht den

$$\text{thermischen Mittelwert} \quad \langle f \rangle_T := \sum_m w_m(T) f_m = \frac{1}{Z} \sum_m f_m e^{-\beta E_m} \quad (9.2)$$

jeder physikalischen Größe  $f$  eines Körpers bei der Temperatur  $T$  berechnen, wenn man deren Werte  $f_m$  und die Energien  $E_m$  für alle seine Mikrozustände  $m$  kennt.

<sup>24</sup>mit "Körper" ist irgendein makroskopisches Objekt gemeint, z.B. ein Menge Gas, Flüssigkeit ...

<sup>25</sup>Hier ist wirklich ein ganz konkreter einzelner Mikrozustand gemeint, also nicht etwa irgendeiner mit der Energie  $E_m$ , sondern quantenmechanisch genau eine Wellenfunktion bzw. klassisch genau fixierte Koordinaten und Impulse.

Vom Wärmebad geht hier einzig und allein die Temperatur über den Parameter  $\beta$  ein.

Man kann dies auch auffassen als die Mittelung über ein Ensemble identischer isolierter Körper, in dem die Häufigkeit mit der jeder Mikrozustand vorkommt, proportional zum Boltzmannfaktor  $e^{-\beta E_m}$  ist. Dieses Ensemble heißt kanonische Gesamtheit. Da alle Mikrozustände gleicher Energie gleich häufig vorkommen, ändert sich auch diese Gesamtheit wie schon die mikrokanonische zeitlich nicht.

Alle statistischen Eigenschaften von Körpern gegebener Temperatur<sup>26</sup>  $T$  können somit aus dem kanonischen Ensemble abgeleitet werden.

### 9.3 Mittlere Energie $U(T, V, N)$ des Körpers im Wärmebad

Offensichtlich gilt

$$U(T) = \sum_m w_m E_m = \frac{1}{Z} \sum_m E_m e^{-\beta E_m} = \frac{1}{Z} \sum_m \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \right) e^{-\beta E_m} = \frac{1}{Z} \left( -\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = -\partial_\beta \ln Z.$$

Das ist ja super:

$$\boxed{U(T) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(T) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z(T)} \quad (9.3)$$

Die mittlere Energie des Körpers als Funktion der Temperatur  $T$ <sup>27</sup> kann durch Ableiten des Logarithmus der Zustandssumme nach der Temperatur erhalten werden.

Hier sehen wir erstmals: die Zustandssumme ist was ganz wichtiges.

### 9.4 Energieschwankung $\Delta U$ des Körpers im Wärmebad

$$(\Delta U)^2 = \sum_m w_m (E_m - U)^2 = \sum_m w_m E_m^2 - U^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z - \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} U$$

Dies läßt sich in verschiedene Formen bringen:

$$\boxed{(\Delta U)^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} = kT^2 C_V} \quad (9.4)$$

Wichtige Konsequenz:  $(\Delta U)^2 \sim N$ , also

$$\frac{\Delta U}{U} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ Bei makroskopischen Körpern im Wärmebad ist die Energieschwankung viel kleiner als jede praktisch erreichbare Meßgenauigkeit. Sie haben gleichzeitig eine genaue Temperatur } T \text{ (die des Bades) und eine genaue innere Energie } U \text{ (den Mittelwert 9.3).} \\ \bullet \text{ Dies gilt nicht für mikroskopische Körper, die im Wärmebad spürbare Energieschwankungen haben können.} \end{array} \right. \quad (9.5)$$

Dies ist uns schon im vorigen Kapitel begegnet: 2 makroskopische Körper im thermischen Gleichgewicht realisieren praktisch immer die wahrscheinlichste Konfiguration.

<sup>26</sup>und gegebener Volumina  $V$  und Teilchenzahlen  $N$

<sup>27</sup>und von  $V$  und von  $N$ , aber das schreiben wir im Moment nicht aus

**Übungsaufgabe 8 (zum 21.6.01)** "Gitterschwingungen im Festkörper"

Die Gitterschwingungen in einem Festkörper können durch ein System von  $f \gg 1$  unabhängigen harmonischen Oszillatoren mit Frequenzen  $\omega_i$  ( $i = 1, \dots, f$ ) modelliert werden. Jeder Oszillator kann die Energiewerte  $\hbar\omega_i(n_i + 1/2)$  ( $n_i$  natürlich) annehmen. Berechne als Funktion der Temperatur

- a) die Zustandssumme  $Z$ ,
- b) den Mittelwert  $U$  und die Schwankung  $\Delta U$  der Energie,
- c) die Wärmekapazität  $C_V$ .

Konkretisiere  $U$  und  $C_V$  für  $\omega_i = \omega_E$  (gleiche Frequenzen für alle Oszillatoren, Einstein-Modell), diskutiere die Grenzfälle  $T \ll T_E := \hbar\omega_E/k$  und  $T \gg T_E$  und skizziere die Funktionen  $U(T)$  und  $C_V(T)$ .

**Lösung:**

a) Zustandssumme

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} \exp\left(-\beta \sum_i \hbar\omega_i(n_i + \frac{1}{2})\right) = \prod_i Z_i \quad \text{mit } Z_i = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_i(n+1/2)}$$

$$\text{NR: } Z_i = e^{-\beta\hbar\omega_i/2} \sum_i \left(e^{-\beta\hbar\omega_i}\right)^n = \frac{e^{-\beta\hbar\omega_i/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}}$$

b) Energien

$$U = -\partial_B \ln Z = \sum_i -\partial\beta \ln Z_i = \sum_i \hbar\omega_i \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1}\right) \stackrel{\text{Einst}}{=} fkT_E \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{T_E/T} - 1}\right)$$

$$\Delta U = \sqrt{kT^2 C_V} = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1}\right)^2} \stackrel{\text{Einst}}{=} \frac{\sqrt{fkT_E}}{e^{T_E/T} - 1}$$

c) Wärmekapazität

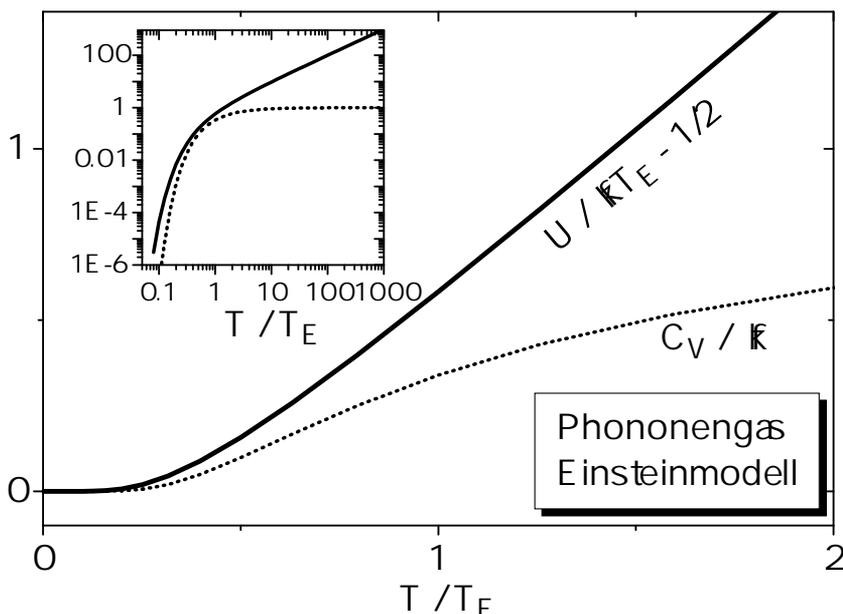
$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial\beta}{\partial T} \frac{\partial U}{\partial\beta} = k \sum_i \left(\frac{\beta\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1}\right)^2 e^{\beta\hbar\omega_i} \stackrel{\text{Einst}}{=} fk \left(\frac{T_E/2T}{\cosh(T_E/2T)}\right)^2$$

Grenzfall  $T \ll T_E$ :

$U = fkT_E(1/2 + e^{-T_E/T}) \xrightarrow{T \rightarrow 0} U_0 = fkT_E/2$ . Alle Oszillatoren im Grundzustand.  
 $C_V = k(T_E/T)^2 e^{-T_E/T} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$ .  $\leftrightarrow$  Unerreichbarkeit abs. Nullpunkt.

Grenzfall  $T \gg T_E$ :

$U = f(\hbar\omega_E/2 + kT)$ ,  $C_V = f$ .



## 9.5 Makroskopischer Körper im Wärmebad: Entropie und freie Energie

### Entropie $S(T, V, N)$

Die bisherige statistische Entropiedefinition in der Form  $S = k \ln g$  gilt nur für ein mikrokanonisches Ensemble, d.h. einen isolierten Körper (abgeschlossenes System), in dem alle erreichbaren Mikrozustände die gleiche Häufigkeit  $w_m = 1/g$  haben. Um dies für Ensemble mit verschiedenen wahrscheinlichen Mikrozuständen zu verallgemeinern, formen wir zunächst identisch um,  $\ln g = -\ln w_m$  und mitteln dies mit den Gewichten  $w_m$ . Das gibt

$S := -k \sum_m w_m \ln w_m$	<p><b>Allgemeine Definition der statistischen Entropie</b>          Abzusummieren ist hier über <u>alle</u> Mikrozustände <math>m</math> des Körpers. (9.6)          Für die mikrokanonische Gesamtheit ergibt sich die alte Formel: <math>\ln w_m = -\ln g</math>          kann vor die Summe gezogen werden und wegen <math>\sum_m w_m = 1</math> bleibt <math>k \ln g</math>.</p>
------------------------------	--

Einsetzen der Boltzmann-Verteilung gibt

$$S = -k \sum_m w_m \left( \ln e^{-\beta E_m} - \ln Z \right) = \frac{U}{T} + k \ln Z \stackrel{(9.3)}{=} kT \partial_T \ln Z + k \ln Z = \frac{\partial (kT \ln Z)}{\partial T} \quad (9.7)$$

Das ist die Entropie des makroskopischen Körpers im Wärmebad.

### Freie Energie $F(T, V, N)$

Wir wissen aus der phänomenologischen Thermodynamik: das Potential zu den Variablen  $T, V, N$  ist die freie Energie  $F = U - TS$ . Entsprechend der zweiten Gleichung in (9.7) ist dies gerade

$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N) = -kT \ln \left[ \sum_m \exp \left( -\frac{E_m(V, N)}{kT} \right) \right]$	(9.8)
---	-------

**Fazit:** Das thermodynamische Potential  $F(T, V, N)$  und damit alle thermodynamischen Eigenschaften des Körpers als Funktion von Temperatur, Volumen und Teilchenzahl lassen sich direkt aus der Zustandssumme  $Z$  berechnen.

Für konkrete Körper aus konkreten Stoffen bleibt damit nur noch die Berechnung von  $Z$  als Aufgabe.

Das wollen wir jetzt für unseren Modellfall ideales Gas durchführen.

## 9.6 Anwendung: Modellfall ideales Gas in Würfel $L^3$

Erinnerung an Abschnitt 7.7:

Quantenzahlen des Mikrozustands:  $m = \vec{n} = (n_1, \dots, n_{3N})$  natürlich,

Energie dazu  $E_m(N) = \vec{n}^2 E_V + NU_0$ , dabei  $E_V = h^2/8mL^2$ ,  $U_0 =$  tiefste Energie eines Teilchens.<sup>28</sup>

<sup>28</sup> $U_0$  ist praktisch eine innerhalb des Körpers konstante potentielle Energie. Bisher habe ich diese immer 0 gesetzt, was bei einem Körper immer möglich ist. Für spätere Beispiele mit mehreren Körpern bei verschiedenen potentiellen Energien (z.B. barometrische Höhenformel) ist es günstig,  $U_0$  als zusätzlichen Parameter explizit stehen zu lassen.

Alle  $N!$  Permutationen der Teilchen gehören zum gleichen Mikrozustand. Damit

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_{\vec{n}} e^{-\beta(\vec{n}^2 E_V + N U_0)} = \frac{z^{3N}}{N!} e^{-\beta N U_0} \quad \text{mit } z = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta n^2 E_V}$$

Nebenrechnung:  $z \stackrel{E_V \ll kT}{\approx} \int_0^{\infty} e^{-\beta n^2 E_V} dn = \sqrt{\frac{\pi}{4\beta E_V}} = \sqrt{\frac{m kT}{2\pi \hbar^2}} L$

$$= \frac{L}{\lambda_T} \quad \text{wo } \lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{m kT}} \quad \text{thermische Wellenlänge}$$

d.h. die de Broglie - Wellenlänge eines Gasteilchens mit der kinetischen Energie  $kT$

$Z = \frac{(n_Q V e^{-\beta U_0})^N}{N!}$

mit  $n_Q = \lambda_T^{-3} = \left(\frac{m kT}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2}$  (Quantenkonzentration). (9.9)

Aus der Zustandssumme folgt die freie Energie:

$$F = -kT \ln Z = N U_0 - kT(N \ln n_Q V - \ln N!) = N U_0 - N kT \ln \left(\frac{e n_Q V}{N}\right), \quad \text{also ausführlich}$$

$F(T, V, N) - N U_0 = -N kT \left[ \ln \left(\frac{n_Q V}{N}\right) + 1 \right] = -N kT \left[ \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m kT}{2\pi \hbar^2}\right) + \ln \left(\frac{V}{N}\right) + 1 \right]$

(9.10)

Prüfen wir die abgeleiteten Größen:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = kN \ln \left[ \left(\frac{m kT}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] + \frac{5}{2} kN. \quad \text{Das ist tatsächlich (7.5), wenn dort} \quad (9.11)$$

$$U = F + TS = N \left(\frac{3}{2} kT + U_0\right) \quad \text{und } U_0 = 0 \text{ eingesetzt wird. Und} \quad (9.12)$$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N}{V} kT = n kT \quad \text{liefert tatsächlich die thermische Zustandsgleichung} \quad (9.13)$$

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = U_0 + kT \ln \left(\frac{n}{n_Q}\right), \quad \text{wobei } n = \frac{N}{V} \text{ die Teilchendichte ist.} \quad (9.14)$$

Die letzte Formel zeigt, daß sich das chemische Potential aus 2 Anteilen zusammensetzt: einem äußeren Anteil  $U_0$  (potentielle Energie pro Gasteilchen in einem äußeren Feld, z.B. Schwerfeld, elektrische Felder, ...) und einem inneren Anteil (2. Term), der vom inneren Gasparameter Teilchendichte  $n$  abhängt. Da  $\mu$  im Gleichgewicht in allen Teilen des Gases ein und denselben Wert hat, werden eventuelle räumliche Variationen der potentielle Energie  $U_0$  durch geeignete Variationen der Dichte  $n$  kompensiert. Dies ist z.B. in der Atmosphäre der Fall, s. Aufgabe zur barometrischen Höhenformel.

Interessant ist noch die relative Energieschwankung (9.4):

$$\frac{\Delta U}{U} = \frac{1}{U} \sqrt{kT^2 \frac{\partial U}{\partial T}} = \frac{1}{U} \sqrt{kT U} = \sqrt{\frac{kT}{U}} = \sqrt{\frac{2}{3N}}. \quad (9.15)$$

Für makroskopische  $N \approx 10^{23}$  Teilchen ist das in der Tat unmeßbar klein.

**Übungsaufgabe 9 (zum 28.6.01)**

“Barometrische Formel“

Leiten Sie die barometrische Höhenformel

$$n(h) = n(0) \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)$$

für die Abhängigkeit der Teilchendichte  $n$  in der Atmosphäre von der Höhe  $h$  ab. Was ergibt sich daraus für die Höhenabhängigkeit des Luftdruckes? Schätzen Sie damit die Höhe  $h_{1/2}$  ab, bei der der Luftdruck nur noch halb so groß ist wie auf Meereshöhe.

*Anleitung:* Behandeln Sie Luft als einkomponentiges ideales Gas mit der Teilchenmasse  $m$ . Nehmen Sie an, daß Luftschichten verschiedener Höhe Teilchen miteinander austauschen können, die Atmosphäre aber in Ruhe ist und alle Luftschichten im Gleichgewicht miteinander sind.

## 10 Körper in Wärmebad und Teilchenreservoir

Jetzt betrachten wir Körper bei gegebener Temperatur  $T$  und gegebenem chemischen Potential  $\mu$ .

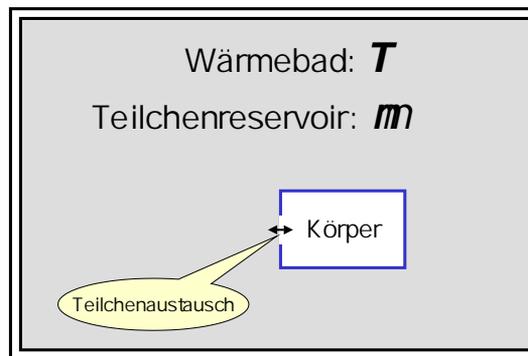
Die Temperatur wird wie bereits im letzten Kapitel durch Ankopplung an ein Wärmebad  $B$  fixiert. Wenn dieses hinreichend groß ist, wird sein Temperaturparameter  $\beta = \partial\sigma_B/\partial U_B$  vernachlässigbar wenig durch den Energieaustausch mit dem Körper verändert.

Analog fixiert man das chemische Potential, indem man zusätzlich Teilchenaustausch mit dem Bad zulässt (es möge aus den gleichen Teilchen bestehen, wie der Körper). Weil es groß ist, ändert sich sein chemisches Potential  $\mu = kT(\partial\sigma_B/\partial N_B)$  durch den Teilchenaustausch mit dem Körper vernachlässigbar wenig.

Beispiele für solche Situationen:

- Luft im Zimmer (Körper) bei offenem Fenster (Athmosphäre = Bad + Reservoir)
- Eisscholle (Körper) auf riesigem See (Reservoir)
- Lösungsgleichgewicht ...

Wir verfahren wieder völlig analog zum letzten Kapitel.



### 10.1 Großkanonisches Ensemble

Wir betrachten wieder einen beliebigen Mikrozustand  $N, m$  des Körpers. Er wird festgelegt durch die Teilchenzahl  $N$  sowie einen Satz  $m$  weiterer Quantenzahlen, der sich im allgemeinen mit  $N$  ändert. Die Energie des Körpers in diesem Mikrozustand sei  $E_m(N)$ .

Im mikrokanonischen Ensemble des abgeschlossenen Übersystems kann dieser Zustand mit allen erreichbaren Mikrozuständen des Bades zur Teilchenzahl  $N_B = N_{tot} - N$  und Energie  $U_B = U_{tot} - E_m(N)$  kombiniert werden. Das sind  $g_B(U_B, N_B)$  Stück.

Für seine Häufigkeit gilt also

$$w_m(N) \sim g_B(U_{tot} - E_m(N), N_{tot} - N) = e^{\sigma_B(U_{tot} - E_m(N), N_{tot} - N)} \stackrel{\text{Körper klein}}{\sim} e^{\sigma_B(U_{tot}, N_{tot}) - \beta(E_m(N) - \mu N)} \dots \sim e^{-\beta(E_m(N) - \mu N)}.$$

Normiert man noch, so ergibt sich die

$$\boxed{\text{Großkanonische Verteilung } w_m(N) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left(\frac{\mu N - E_m(N)}{kT}\right) \text{ mit } \mathcal{Z} = \sum_N \sum_m e^{\beta(\mu N - E_m(N))}} \quad (10.1)$$

Der Normierungsfaktor  $\mathcal{Z}$  wird große Zustandssumme genannt.<sup>29</sup>

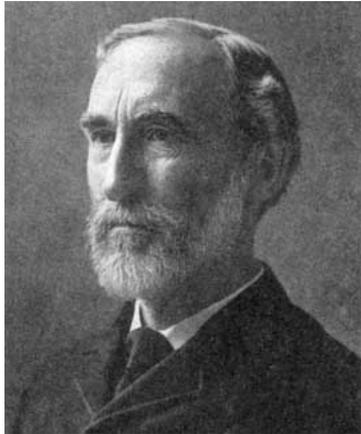
Diese Verteilung gibt die Wahrscheinlichkeit (relative Häufigkeit) an, den Körper in einem bestimmten Mikrozustand  $m$  zur Teilchenzahl  $N$  zu finden, wenn er im Gleichgewicht mit einem Wärmebad und Teilchenreservoir der Temperatur  $T$  und mit dem chemischen Potential  $\mu$  ist.

Mittelwerte und Schwankungen physikalischer Größen ergeben sich damit wie gehabt

$$\langle f \rangle := \sum_{N, m} w_m(N) f_m(N) \quad \text{und} \quad \Delta f = \sqrt{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2} = \sqrt{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}. \quad (10.2)$$

<sup>29</sup>Man beachte den feinen Unterschied zwischen dem kaligraphischen  $\mathcal{Z}$  und dem gewöhnlichen  $Z$ .

Vom Wärmebad und Teilchenreservoir gehen hier in  $w_m(N)$  die Temperatur über den Parameter  $\beta$  und das chemische Potential  $\mu$  ein. Darüber hinaus hängen die Energien  $E_m(N)$  und damit auch die Mittelwerte und Schwankungen noch vom Körpervolumen  $V$  ab (nicht explizit ausgeschrieben).



J.W. Gibbs (1839-1903)

Man kann dies auch auffassen als die Mittelung über das sogenannte großkanonische Ensemble. Dieses Ensemble besteht aus unzähligen voneinander isolierten Duplikaten des Körpers mit verschiedenen Teilchenzahlen  $N$  und in verschiedenen Mikrozuständen  $m$ . Alle Teilchenzahlen  $N$  kommen vor und zu jeder Teilchenzahl alle Mikrozustände  $m$ . Die relative Häufigkeit des Vorkommens eines konkreten  $N, m$  wird durch den Faktor

$$\exp\left(\frac{\mu N - E_m(N)}{kT}\right) \quad (10.3)$$

gegeben. Man nennt diesen oft Gibbs-Faktor nach dem bedeutenden britischen Statistiker und Mitbegründer der physikalischen Chemie J.W. Gibbs.

Da in der großkanonischen Gesamtheit alle Mikrozustände gleicher Energie zu gegebener Teilchenzahl gleich häufig vorkommen, ändert sich auch diese Gesamtheit wie schon die mikrokanonische zeitlich nicht.

Alle statistischen Eigenschaften von Körpern gegebener Temperatur  $T$  und gegebenen chemischen Potentials  $\mu$  können somit aus dem großkanonischen Ensemble abgeleitet werden.

Konkret geschieht das über das sogenannte **großkanonische Potential**

$$\Omega(T, V, \mu) := -kT \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) = -kT \ln \sum_N \sum_m \exp\left(\frac{\mu N - E_m(N, V)}{kT}\right) \quad (10.4)$$

Das ist ein thermodynamisches Potential, d.h., alle abhängigen thermodynamischen Größen und die Beziehungen zwischen ihnen lassen sich aus dessen Ableitungen nach den unabhängigen Variablen  $T, V, \mu$  bilden.

$$\text{Teilchenzahl: } \langle N \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N,m} N e^{\beta(\mu N - E_m(N))} = \frac{1}{\beta \mathcal{Z}} \partial_\mu \mathcal{Z} = kT \partial_\mu \ln \mathcal{Z} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \quad (10.5)$$

$$\begin{aligned} \text{Energie: } U := \langle E \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N,m} E_m(N) e^{\beta(\mu N - E_m(N))} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N,m} (\mu N - \partial_\beta) e^{\beta(\mu N - E_m(N))} \\ &= \mu \langle N \rangle - \partial_\beta \ln \mathcal{Z} = \mu \langle N \rangle + kT^2 \partial_T \ln \mathcal{Z} = \mu \langle N \rangle + kT (\partial_T (T \ln \mathcal{Z} - \ln \mathcal{Z})) \\ &= \Omega - T \frac{\partial \Omega}{\partial T} + \mu \langle N \rangle \end{aligned} \quad (10.6)$$

$$\begin{aligned} \text{Entropie: } S &\stackrel{(9.6)}{=} -k \sum_{N,m} w_m(N) \left( \ln e^{\beta(\mu N - E_m(N))} - \ln \mathcal{Z} \right) \\ &= \frac{1}{T} (\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle + kT \ln \mathcal{Z}) \stackrel{(10.6)}{=} -\frac{\partial \Omega}{\partial T} \end{aligned} \quad (10.7)$$

$$\text{Druck: } \langle p \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N,m} \left( -\frac{\partial E_m(N)}{\partial V} \right) e^{\beta(\mu N - E_m(N))} = kT \partial_V \ln \mathcal{Z} = -\frac{\partial \Omega}{\partial V}. \quad (10.8)$$

Für die innere Energie gibt es noch eine einfacherere Alternative:

$$U = - \left( \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_{\beta\mu=\text{const.}} \quad (10.9)$$

*Schwankungen:*

Analog zum vorigen Kapitel findet man leicht

$$(\Delta N)^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{\beta^2 \mathcal{Z}} \partial_\mu^2 \mathcal{Z} - \left( \frac{1}{\beta \mathcal{Z}} \partial_\mu \mathcal{Z} \right)^2 = \frac{1}{\beta^2} \partial_\mu^2 \ln \mathcal{Z} = kT \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \quad (10.10)$$

$$\text{analog } (\Delta U)^2 = \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_{\beta\mu=\text{const.}} \quad (10.11)$$

$$(\Delta p)^2 = -kT \frac{\partial \langle p \rangle}{\partial V} \quad (10.12)$$

Bei makroskopischen Körpern sind die Schwankungsquadrate der extensiven Größen  $N, U$  proportional zu Ableitungen der extensiven Größe nach einer intensiven Zustandsvariablen, also proportional zur Teilchenzahl. Die relative Schwankung (Wurzel aus Schwankungsquadrat durch Größe selbst) ist damit proportional zu  $1/\sqrt{N}$ , also winzig. Das Schwankungsquadrat der intensiven Größe Druck ist proportional zur Ableitung des Druckes nach dem extensiven Volumen. Also ist die relative Schwankung des Druckes ebenfalls  $\sim 1/\sqrt{N}$  und winzig bei makroskopischen Körpern.

*Fazit:* Im Wärme- und Teilchenbad schwanken die Energie  $U$ , der Druck  $p$  und die Teilchenzahl  $N$  eines Körpers. Bei makroskopischen Körpern ist diese Schwankung jedoch unmeßbar klein – bei praktisch allen Mitgliedern des großkanonischen Ensembles nehmen diese Größen innerhalb realisierbarer Meßgenauigkeiten gerade die Mittelwerte an.

### Weitere Konsequenzen für makroskopische Körper (Systeme):

Makroskopische Körper bestehen meist aus kleineren Teilsystemen, die ihrerseits noch makroskopisch sind. Diese Teilsysteme sind in der Regel statistisch unabhängig voneinander. Das heißt, jedes Teilsystem  $i$  hat seinen eigenen Satz von Quantenzahlen  $m_i$ , die entsprechenden Zustände können unabhängig vom Zustand der anderen Teile des Körpers auftreten und die Gesamtenergie setzt sich additiv aus den Energien der Teilsysteme zusammen,  $E_m(N) = \sum_i E_{m_i}^{(i)}(N_i)$ . Man überzeugt sich leicht, daß die große Zustandssumme des gesamten Körpers in diesem Falle das Produkt der großen Zustandssummen aller Teile ist,  $\mathcal{Z} = \prod_i \mathcal{Z}_i$  und damit das großkanonische Potential additiv,  $\Omega = \sum_i \Omega_i$ .

Wir wenden dies nun an auf eine beliebige Zerlegung des Körpers in 2 makroskopische Teile mit den Volumina  $V_1$  und  $V_2$ :  $\Omega(T, V_1 + V_2, \mu) = \Omega(T, V_1, \mu) + \Omega(T, V_2, \mu)$ . Das heißt:  $\Omega$  ist linear in  $V$  bzw.  $\Omega(T, V, \mu) = f(T, \mu)V$ . Andererseits muß gelten  $\partial\Omega/\partial V = -p$ , also  $f = -p$ . Mithin gilt für einen makroskopischen Körper

$$\Omega(T, V, \mu) = -p(T, \mu) \cdot V, \quad (10.13)$$

das großkanonische Potential ist das negative Produkt aus Druck und Volumen. Drückt man es noch durch die Zustandssumme aus, ergibt sich weiterhin

$$pV = kT \ln \mathcal{Z} = kT \ln \sum_{N,m} \exp\left(\frac{\mu N - E_m(N)}{kT}\right) \quad (10.14)$$

*Test für das ideale Gas:*

Für dieses haben wir schon früher die einfache Zustandssumme  $Z_N = (n_Q V)^N / N!$  berechnet. Das nutzen wir jetzt:

$$\mathcal{Z} = \sum_N e^{\beta\mu N} \sum_m e^{-\beta E_m(N)} = \sum_N \left(e^{\beta\mu} Z_N\right)^N = \sum_N \frac{(n_Q V e^{\beta\mu})^N}{N!} = \exp\left(n_Q V e^{\beta\mu}\right). \quad (10.15)$$

Damit

$$\Omega = -kT \ln \mathcal{Z} = -kT n_Q e^{\beta\mu} \cdot V. \quad (10.16)$$

Das ist in der Tat linear in  $V$ . Aus den Ableitungen erhalten wir

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} = -\beta\Omega = n_Q e^{\beta\mu} V \quad \text{und} \quad \langle p \rangle = -\frac{\partial\Omega}{\partial V} = -\frac{\Omega}{V} = kT n_Q e^{\beta\mu} = kT \frac{\langle N \rangle}{V}. \quad (10.17)$$

Das entspricht völlig dem allgemeinen Fall.

Anmerkung: Wenn das ideale Gas aus mehreren Komponenten (Teilchensorten besteht), gilt (10.17) für jede einzelnen Komponente, da die Teilchen nicht wechselwirken. Addition gibt für den Gesamtdruck

$$\langle p \rangle = \sum_i \langle p_i \rangle = kT \frac{N}{V}, \quad \text{wobei } N = \sum_i \langle N_i \rangle = \text{Gesamtteilchenzahl}. \quad (10.18)$$

Den Beitrag  $p_i$  von Komponente  $i$  zum Gesamtdruck nennt man ihren Partialdruck.

Damit bin ich mit der großkanonischen Gesamtheit und auch den allgemeinen Darlegungen zu den Prinzipien und Grundbegriffen der statistischen Thermodynamik am Ende.

### Zusammenfassung zu den Grundlagen der Statistischen Thermodynamik

Thermodynamische Systeme werden durch statistische Ensembles repräsentiert. Die Elemente dieser Ensembles sind Duplikate des jeweiligen Systems in verschiedenen Mikrozuständen  $m$ . Mittelwerte physikalischer Größen  $f$  sind durch  $\langle f \rangle = \sum_m w_m f_m$  gegeben, wobei die Häufigkeit  $w_m$  eines Mikrozustandes  $m$  im Ensemble von den makroskopischen Bedingungen abhängt. Wir haben die 3 wichtigsten Fälle betrachtet:

System	Ensemble	natürliche Variable	Häufigkeit	Potential
abgeschlossen	mikrokanonisch	$U, V, N$	$w_m \sim \delta(E_m - U)$	$S = k \ln \sum_m \delta(E_m - U)$
in Wärmebad	kanonisch	$T, V, N$	$w_m \sim e^{-\beta E_m}$	$F = -kT \ln \sum_m e^{-\beta E_m}$
in Wärmebad & Teilchenreservoir	großkanonisch	$T, V, \mu$	$w_{N,m} \sim e^{\beta(\mu N - E_m(N))}$	$\Omega =$ $-kT \ln \sum_{N,m} e^{\beta(\mu N - E_m(N))}$

Die Mittelwerte thermodynamischer Größen können als Ableitungen der Potentiale in der letzten Spalte nach den verschiedenen natürlichen Variablen dargestellt werden und ihre Schwankungen als die entsprechenden Ableitungen ihrer Mittelwerte. Die relativen Schwankungen sind  $\sim 1/\sqrt{N}$  und damit für makroskopische Systeme vernachlässigbar. Für diese sind die mikrokanonische, die kanonische und die großkanonischen Gesamtheiten äquivalent. Für die Berechnung konkreter thermodynamischer Eigenschaften kann man die jeweils zweckmäßigste statistische Gesamtheit benutzen.

Es folgen konkretere Anwendungen auf chemische Reaktionen, Fermionen- und Bosonengase sowie (falls Zeit bleibt) auf die Ladungsträgerstatistik in Halbleitern.

**Übungsaufgabe 10 (zum 05.07.01)**

“Donator“

Ein einfacher Donator in einem Halbleiter kann nur 3 verschiedene Zustände annehmen:

- 1 – unbesetzt
- 2 – besetzt mit einem Elektron mit Spin aufwärts
- 3 – besetzt mit einem Elektron mit Spin abwärts.

Durch Energie- und Teilchenaustausch mit dem Reservoir der Leitungsbandelektronen sei seine Temperatur  $T$  und sein chemisches Potential  $\mu$  fixiert. Die für das Abtrennen eines Elektrons erforderliche Energie sei  $E_b$ .

- a) Berechne sein großkanonisches Potential.
- b) Berechne, diskutiere, skizziere die Häufigkeit unbesetzter Donatoren sie als Funktion von  $\mu$ .

## 11 Anwendung: chemisches Gleichgewicht – Massenwirkungsgesetz

Es geht um chemische Reaktionen. Beispiel:



Solche Reaktionen finden grundsätzlich in beiden Richtungen statt. Allerdings im allgemeinen mit verschiedenen Raten (Reaktionsgeschwindigkeiten). Die Reaktionsrichtung mit der höheren Rate dominiert das Geschehen so lange, bis sie ihre Ausgangsstoffe so weit abgebaut hat, daß sie nur noch genauso selten stattfindet, wie die langsamere Rückrichtung. Dann herrscht sogenanntes Reaktionsgleichgewicht, d.h. in beiden Richtungen wird pro Zeiteinheit gleich viel Stoff umgesetzt. Das tritt ein, wenn die beteiligten Moleküle in ganz bestimmten Konzentrationen vorliegen, die von den gegebenen äußeren Bedingungen (Druck, Temperatur) und der Anfangszusammensetzung abhängen. Diese lassen sich thermodynamisch bestimmen.

### 11.1 Bedingung für das Reaktionsgleichgewicht

Wir schreiben eine allgemeine Reaktionsgleichung symbolisch in der Form

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (11.2)$$

Dabei symbolisiert  $A_i$  die an der Reaktion beteiligten chemischen Teilchen (Moleküle, Atome, Ionen . . . ) und  $\nu_i$  gibt an, wie viele Teilchen in einer Elementarreaktion (z.B. der Vorwärtsreaktion) umgewandelt werden, wobei  $\nu_i > 0$  für Teilchen auf einer Seite der ursprünglichen Reaktionsgleichung und  $\nu_i < 0$  für die Teilchen der anderen Seite.<sup>30</sup> Im obigen Beispiel:



Thermodynamisch ist das ganze ein Mehrkomponentensystem. Seien  $N_i$  die Teilchenzahlen und  $\mu_i$  die chemischen Potentiale der beteiligten  $l$  chemischen Komponenten.

Nehmen wir an, Druck  $p$  und Temperatur  $T$  seien durch äußere Bedingungen fixiert (konstant).

Thermodynamisches Potential mit diesen Variablen ist die freie Enthalpie  $G$  (s. Abschnitt 6.4). Sie hängt außerdem noch von den Teilchenzahlen der Komponenten ab,  $G = G(p, T, N_1, \dots, N_l)$ .

Sie ist im Gleichgewicht minimal (s. Abschnitt 6.5.2).

Gleichgewichtsbedingung ist also

$$\begin{aligned} 0 &= dG \stackrel{(6.8)}{=} \sum_i \mu_i dN_i - S dT + V dp & \Big| & dp = 0, dT = 0 \\ &= \sum_i \mu_i dN_i. \end{aligned}$$

Nun sind die Änderungen  $dN_i$  der chemischen Teilchenzahlen nicht unabhängig. Wenn die Reaktion (11.2)  $k$  mal stattgefunden hat, haben sich die Teilchenzahlen um

$$dN_i = k \cdot \nu_i \quad (11.4)$$

---

<sup>30</sup>Welche Seite man positiv nimmt ist egal.

geändert. Einsetzen und  $k$  vor die Summe ziehen ergibt

$$\boxed{\sum_i \nu_i \mu_i = 0} \quad \text{Bedingung für Reaktionsgleichgewicht.} \quad (11.5)$$

#### Diskussion:

Die  $\mu_i$  sind im allg. Funktionen von  $p, T$  und den Konzentrationen bzw. Teilchendichten  $n_i = N_i/V$ . Bei extern vorgegebenen  $p, T$  ist (11.5) eine Gleichung in den  $l$  Variablen  $n_i$ . Lösungsmenge ist eine  $l - 1$ -dimensionale Hyperfläche im Raum der Dichten. Welche Konzentrationen sich im Gleichgewicht wirklich einstellen, hängt noch von den Anfangskonzentrationen  $n_{0i}$  der Sorten ab. Wenn diese gegeben sind, muß wegen (11.4) gelten  $n_i = n_{0i} + k \cdot \nu_i$ . Das ist die Parameterdarstellung einer Gerade im Raum der Dichten mit der Reaktionszahl  $k$  als Parameter. Ihr Durchstoßpunkt durch die Hyperfläche (11.5) gibt das Gleichgewicht bei den gegebenen Anfangsbedingungen.

Damit ist die Aufgabe, die Konzentrationen der chemischen Spezies im Reaktionsgleichgewicht zu berechnen in 2 unabhängige Teile aufgespalten:

- berechne  $\mu_i(p, T, n_1 \dots n_l)$
- löse (11.5) unter den Nebenbedingungen (11.4).

Mit der Lösung von Teilaufgabe a) befassen sich vor allem die Statistiker, während b) Domäne der Chemiker ist.

Die Lösungsschritte für Teilaufgabe a) sind im Prinzip klar:

- es gilt  $\mu_i = \partial F / \partial N_i$ . Berechne also die freie Energie  $F$ :
- $F = -kT \ln Z$ . Berechne also die Zustandssumme:
- $Z = \sum_m e^{-\beta E_m}$ . Dazu braucht man die Energien  $E_m$  aller Mikrozustände:
- $E_m$  folgt aus der Schrödingergleichung.

Im konkreten Falle kann das allerdings ganz schön schwierig sein.

Wir werden nur den Fall betrachten, daß sich die chemischen Komponenten wie ideale Gase verhalten.

## 11.2 Massenwirkungsgesetz

In vielen praktisch relevanten Fällen ist die Wechselwirkung zwischen den Molekülen vernachlässigbar (außer unmittelbar bei der chemischen Umwandlung). Die verschiedenen Komponenten verhalten sich dann wie ideale Gase. Das ist z.B. der Fall bei

- Reaktionen in hinreichend dünnen Gasen
- Reaktionen in verdünnten Lösungen

Wenn jede Komponente  $i$  ein ideales Gas ist, können wir Formel (9.14) benutzen:

$$\mu_i = U_{i0} + kT \ln \left( \frac{n_i}{n_{iQ}} \right). \quad (11.6)$$

Der ersten Beitrag ist die Energie, die ein ruhendes Teilchen der Sorte  $i$  hat. Bei der barometrischen Höhenformel war das gerade die potentielle Energie eines Luftmoleküls in der jeweiligen Höhe  $h$ . Bei chemischen Reaktionen muß zusätzlich beachtet werden, daß die Energie zusammengesetzter Teilchen (Moleküle) in der Regel ungleich der Summe der Energien seiner einzelnen Bestandteile ist. Entsprechend wird bei der Reaktion Energie freigesetzt (oder verbraucht), die sogenannte Reaktionswärme. Pro Elementarreaktion (11.2) ist das gerade die Reaktionsenergie<sup>31</sup>

$$\Delta E = \sum_i \nu_i U_{i0}. \quad (11.7)$$

---

<sup>31</sup>Diese Energie ist positiv, wenn die Reaktion in Richtung von positiven  $\nu_i$  nach negativen  $\nu_i$  exotherm ist, dabei also Energie freigesetzt wird.

Der zweite Beitrag zum chemischen Potential (11.6) resultiert aus der kinetischen Energie der Gasteilchen. Bei einfachen Teilchen war die Quantenkonzentration  $n_{iQ} = \lambda_{iT}^{-3}$  (s. Formel 9.9) und hing nur von der Temperatur sowie der Teilchenmasse ab. Für nicht wechselwirkende mehratomige Moleküle bleibt diese Form bestehen, nur liefern Rotations-, Schwingungs-, Spin- und sonstige innere Freiheitsgrade der Moleküle zusätzliche Beiträge zu  $n_{iQ}$ . Auf diese möchte ich hier nicht im Detail eingehen. Wir werden im folgenden nur davon Gebrauch machen, daß  $n_{iQ}$  nur eine Funktion der Temperatur und der Teilcheneigenschaften ist.

Das chemische Potential (11.6) in die Gleichgewichtsbedingung (11.5) eingesetzt gibt

$$0 = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i U_{i0} + kT \sum_i \ln (n_i/n_{iQ})^{\nu_i} = \Delta E + kT \ln \prod_i (n_i/n_{iQ})^{\nu_i}$$

bzw

$$\prod_i n_i^{\nu_i} = K(T) \quad \text{Massenwirkungsgesetz,} \quad \text{wobei } K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \prod_i [n_{iQ}(T)]^{\nu_i} \quad (11.8)$$

Wesentlich ist, daß die Massenwirkungskonstante  $K(T)$  nicht von den aktuellen Konzentrationen der Reagenzien abhängt. Wenn man also die Konzentration eines der Reaktionspartner ändert (z.B. indem man diese Verbindung in die chemische Brühe kippt), so reagiert das System mit einer Änderung aller Konzentrationen bis das Produkt wieder den Wert  $K(T)$  hat.

Bekanntlich hängt das chemische Gleichgewicht manchmal empfindlich von der Temperatur ab. Meist ist dafür der Exponentialfaktor in  $K$  verantwortlich. Wenn  $|\Delta E| \gg kT$ , genügt schon eine kleine Temperaturänderung um eine große Änderung der MW-Konstanten hervorzurufen. Exotherme Reaktionen z.B. werden bei Verkleinerung der Temperatur in Richtung der Reaktionsprodukte verschoben.

**Anwendungsbeispiel 1: Ionisation von Wasser**

Wir betrachten die (etwas vereinfachte) Dissoziations-Reaktion von flüssigem Wasser



Wir wählen  $\nu(\text{H}^+) = \nu(\text{OH}^-) = -\nu(\text{H}_2\text{O}) = 1$ . Dann lautet das MWG

$$\frac{n(\text{H}^+) \cdot n(\text{OH}^-)}{n(\text{H}_2\text{O})} = K. \quad (11.10)$$

Unter Normalbedingungen ist die Konzentration der Ionen verschwindet gegen die der Wassermoleküle, so daß letztere konstant ist und mit auf die rechte Seite multipliziert werden kann. Experimentell findet man

$$n(\text{H}^+) \cdot n(\text{OH}^-) \approx (10^{-7} \text{ mol/l})^2. \quad (11.11)$$

In reinem Wasser rührt jedes Ion aus einem dissoziierten Wassermolekül her, es gibt also gleich viele Ionen beider Sorten, also

$$n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-) \approx 10^{-7} \text{ mol/l} \quad (\text{ideal reines Wasser}). \quad (11.12)$$

Löst man nun eine Säure im Wasser, so erhöht sich die Protonenkonzentration. Wegen des MWG muß aber das Produkt (11.11) konstant sein, d.h. die Konzentration der OH-Ionen nimmt entsprechend ab. Umgekehrt beim Hinzufügen einer Base. Dadurch wird die OH-Konzentration auf einem höheren

Wert fixiert (entsprechend der Konzentration der Base und deren Dissoziationsgleichgewicht) und die Protonenkonzentration fällt bis das Produkt wieder den Wert (11.11) hat.

Die Protonenkonzentration im Wasser wird in der Chemie durch den pH-Wert charakterisiert:

$$pH = -\log_{10} \left( \frac{n(\text{H}^+)}{\text{mol/l}} \right). \quad (11.13)$$

Reines Wasser hat also den pH-Wert 7, saures Wasser  $pH > 7$  und basisches  $pH < 7$ .

Nun kann man sich fragen, was passiert, wenn man sowohl eine Säure als auch eine Base in das Wasser kippt. Dann muß man zusätzlich zum MWG (11.11) des Wassers noch die MWG für die Dissoziation der Säure und für die Dissoziation der Base berücksichtigen. Wie auch immer die beschaffen sind, das Produkt der Konzentrationen von Protonen und OH-Ionen im Wasser hat immer den gleichen Wert (11.11). Das heißt, wenn im Ergebnis das Wasser sauer ist, dissoziiert die Säure (teilweise), während die Dissoziation der Base unterdrückt wird. Und umgekehrt. Aber das führt hier zu weit.

### Anwendungsbeispiel 2: Paarbildung

Die gegenseitige Vernichtung von Elektronen  $e^-$  und Positronen  $e^+$  kann durch die Reaktionsgleichung



beschrieben werden. Im Gleichgewicht bei der Temperatur  $T$  fordert das MWG für diese

$$n_- n_+ = n_{+Q} n_{-Q} e^{-\Delta E/kT}. \quad (11.15)$$

Dabei ist  $\Delta E$  die Paarbildungs-Energie  $2m_e c^2 \approx 1 \text{ MeV}$ . In einem festen Körper bei Raumtemperatur ist die Elektronenkonzentration mindestens  $n_- \approx 10^{29} \text{ m}^{-3}$ . Weiterhin gilt  $n_{+Q} = n_{-Q} = (m_e kT/2\pi\hbar^2)^{1.5} \approx 7 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ . Damit wird die Gleichgewichtskonzentration der Positronen praktisch null:

$$n_+ < \frac{50 \times 10^{44} \text{ m}^{-6}}{10^{29} \text{ m}^{-3}} \times \exp(-40\,000\,000) \approx 10^{-17\,000\,000}$$

Mit diesen Formeln kann auch das Generation-Rekombinations-Gleichgewicht von Elektronen und Löchern in Halbleitern behandelt werden. Dann ist  $\Delta E$  die Energielücke, nur ca 1 eV und die Teilchenkonzentration entsprechend höher.

**Übungsaufgabe 11 (zum 12.07.01)**

“Wasserstoff“

Zu betrachten ist eine reines Wasserstoffgas. Die Konzentration  $n$  atomaren Wasserstoffs im Grundzustand und die Temperatur  $T$  seien bekannt.

- a). Berechne folgende Konzentrationen verschiedener Teilchensorten:
- $n^{(k)}$  – neutrale Atome in angeregten Energiezuständen  $E_k = -\text{Ryd}/k^2$ ,  $k = 2, 3, \dots$
  - $n_p$  – freie Protonen (= ionisierte H-Atome)
  - $n_e$  – freie Elektronen
  - $n_M$  – Moleküle  $\text{H}_2$
- b). Berechne den Druck  $p$  in der Atmosphäre unter der Annahme, daß die Konzentration neutraler Atome in angeregten Zuständen  $k > 1$  vernachlässigbar ist.
- c). In welchen Bereichen des  $p, T$ -Diagramms besteht die Atmosphäre vorwiegend aus
- i) Molekülen
  - ii) neutralen Atomen
  - iii) Protonen und Elektronen ?

Behandle alle Teilchensorten als ideale Gase.

Die Massenwirkungskonstante der Reaktion  $\text{H}_2 \longleftrightarrow 2\text{H}$  sei  $K_M = K_0 \Lambda_{T_a}^3 e^{E_{Mb}/kT}$ , wobei  $E_{Mb} \approx 4.8\text{eV}$  die Bindungsenergie des Wasserstoffmoleküls ist und  $\Lambda_{Q_a}$  die thermische Wellenlänge atomaren Wasserstoffs. Die Größe  $K_0$ , welche Beiträge von Spinfaktoren sowie inneren Freiheitsgraden der Moleküle enthält, werde durch  $K_0 = 1 + (T/T_0)^2$  approximiert mit  $T_0 = 700\text{ K}$ .

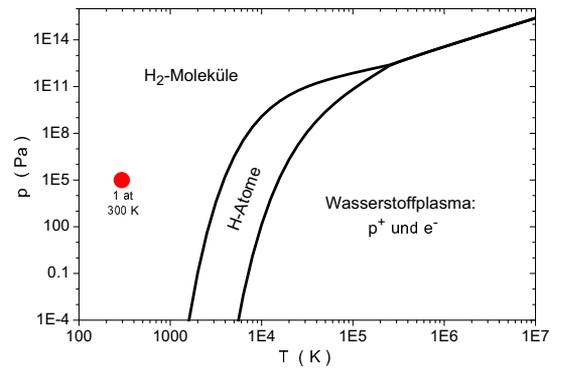
**Lösung:**

- a) • Das Besetzungsverhältnis zwischen 2 Mikrozuständen regelt der Boltzmannfaktor.  
 Es gibt jeweils  $2k^2$  Mikrozustände mit der gleichen Energie  
 (Entartung H-Atom:  $(2s + 1) \sum_{l=0, k-1} (2l + 1) = 2k^2$ ).  
 Also  $n^{(k)} = k^2 n \exp[(1/k^2 - 1)\text{Ryd}/kT]$ .  
 Das ist winzig, solange  $kT \ll \text{Ryd}$ , d.h.  $T \ll \text{Ryd}/k \approx 1.6 \times 10^5$  K.
- Ionisationsreaktion:  $p^+ + e^- \longleftrightarrow H$ .  
 Neutralität:  $n_p = n_e$ .  
 MWG:  $n_p n_e = n \rho_p$ , wo  $\rho_p = \exp(-\text{Ryd}/kT) n_{pQ} n_{eQ} / n_{HQ} \approx \exp(-\text{Ryd}/kT) n_{eQ}$ .  
 Also  $n_p = n_e = \sqrt{\rho_p n}$ .
- MWG:  $n_M = n^2 K_M = n^2 / \rho_M$  mit  $\rho_M = n_{pQ} \exp(-E_{Mb}/kT) / (1 + (T/T_0)^2)$ .
- b)  $p = \sum_i p_i = kT \sum n_i = kT(n + 2n_p + n_M) = kT(n + 2\sqrt{\rho_p n} + n^2/\rho_M)$ .
- c) i) Moleküle dominieren, wenn  $n_M > \max(n, n_p)$ , d.h.  $n > \rho_M^{2/3} \max(\rho_M, \rho_p)^{1/3}$ .  
 ii) Neutrale Atome dominieren, wenn  $n > \max(n_M, n_p)$ , d.h.  $\rho_p < n < \rho_M$ .  
 iii) Ionen dominieren, wenn  $n_p > \max(n, n_M)$ , d.h.  $n < \rho_p^{1/3} \min(\rho_M, \rho_p)^{2/3}$ .

Als Tabelle:

	i)	ii)	iii)
$\rho_p < \rho_M$	$\rho_M < n$	$\rho_p < n < \rho_M$	$n < \rho_p$
$\rho_M < \rho_p$	$\rho_M^{2/3} \rho_p^{1/3} < n$	nicht möglich	$n < \rho_M^{2/3} \rho_p^{1/3}$

Siehe auch nebenstehende Skizze. Beachte: das gilt nur im Rahmen der gemachten Modellannahmen. Reales Wasserstoffgas hat insbesondere bei hohen Dichten andere Eigenschaften.



<sup>32</sup> Anmerkung: der Beitrag aller angeregten Zustände  $k > 0$  zusammen würde formal divergieren, weil es unendlich viele sind. Die Wellenfunktionen zu großen  $k$  sind allerdings räumlich sehr ausgedehnt und werden bei endlichen Teilchendichten durch die Wechselwirkung mit den Nachbarpartikeln zerstört. Dadurch bleibt die Zahl der angeregten Zustände in Wirklichkeit endlich und ihr Beitrag ist für nicht zu hohe Temperaturen  $kT \ll \text{Ryd}$  tatsächlich vernachlässigbar.

## 12 Elemente der Vielteilchen-Quantentheorie

In den letzten beiden Vorlesungen will ich mich mit Quantengasen befassen. Das sind Gase in einem Parameterbereich, in dem die Quantennatur der Teilchen dazu führt, daß sie sich selbst dann nicht unabhängig voneinander bewegen können, wenn die elektrischen und sonstigen Wechselwirkungskräfte zwischen ihnen keine Rolle spielen. Diesen Vielteilchen-Quanteneffekt habe ich im letzten Semester in der Quantenmechanik nicht behandelt. Ich werde dies in diesem Kapitel nachholen und dann in der letzten Vorlesung fundamentale Konsequenzen für die Statistik solcher Systeme behandeln.

### 12.1 Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen

Die uns umgebende Materie wie auch wir Menschen selbst sind bekanntlich hauptsächlich aus Elektronen, Protonen und Neutronen zusammengesetzt. Wir betrachten nun ein beliebiges System aus  $N$  solchen Teilchen.

Nach den Prinzipien der QM (s. Kap.2 der QM-Skripte) wird der Zustand eines solchen Systems ganz allgemein durch eine Wellenfunktion  $\Psi(q)$  beschrieben, die von den Koordinaten  $q = (q_1, q_2, \dots, q_N)$  aller Teilchen abhängt. Die Koordinaten  $q_i$  des Teilchens  $i$  enthalten dabei neben den Koordinaten  $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  für seine 3 Translationsfreiheitsgrade im allgemeinen noch weitere Variablen für eventuelle innere Freiheitsgrade. Bei unseren Teilchen ist das eine Spinkoordinate  $\sigma$  mit 2 möglichen Werten  $\pm 1/2$ .<sup>33</sup>

Wir erinnern uns weiter an die Prinzipien der QM: Bei wiederholten Messungen der Teilchenkoordinaten  $q$  streuen die Messwerte, auch wenn man das System vor der Messung immer wieder exakt in den gleichen Quantenzustand  $\Psi(q)$  zurückversetzt. Diese Streuung ist aber nicht völlig willkürlich, sondern die relative Häufigkeit des Auftretens bestimmter Koordinatenwerte  $q$  ist proportional zum Betragsquadrat  $|\Psi(q)|^2$  der Wellenfunktion.<sup>34</sup>

Wenn nun die Koordinaten  $q_1 \dots q_N$  gemessen wurden, so heißt das, ein Teilchen war bei  $q_1$ , ein weiteres bei  $q_2$  usw. Man kann aber nicht sagen, welches Teilchen welche Koordinaten hatte.

Wenn man wissen will, welches Teilchen welche Koordinaten hat, muß man neben den Koordinaten noch eine weitere Eigenschaft messen, durch die sich die Teilchen unterscheiden.

Was aber, wenn einige Teilchen identisch sind ?

Gleichartige Elementarteilchen, z.B. Elektronen, unterscheiden sich durch nichts meßbares.

Wenn es klassische Teilchen wären, könnte man sie noch durch ihre Vergangenheit voneinander unterscheiden. Jedes Teilchen hat seine individuelle Bahnkurve, durch die es sich – zumindest prinzipiell – von den anderen unterscheiden läßt.

In der Quantenmechanik gibt es wegen des Unbestimmtheitsprinzips aber keine Bahnkurve. Logische Konsequenz ist das

*Postulat:* Identische Teilchen sind in der Quantenmechanik ununterscheidbar.

<sup>33</sup>Andere innere Freiheitsgrade der Elementarteilchenphysik wie Charm, Farbe, Aroma ... spielen in unserer irdischen Physik keine Rolle und können getrost weggelassen werden.

<sup>34</sup> $|\Psi(q)|^2$  ist die Wahrscheinlichkeitsdichte für den Aufenthalt des Systems bei den Koordinaten  $q$ .

## 12.2 Zwei Teilchenklassen: Fermionen und Bosonen

Notwendige Konsequenz:  $|\Psi(q)|^2$  ist invariant gegen Vertauschung zweier identischer Teilchen.

Für die Wellenfunktion bedeutet das:

- Multiplikation mit Phasenfaktor  $e^{i\varphi}$  bei Vertauschung identischer Teilchen.
- Gleicher Phasenfaktor für die Vertauschung eines beliebigen Paares einer Teilchensorte (ansonsten wären die Teilchen der Sorte doch unterscheidbar).
- Doppelt Vertauschen ist wie keinmal Vertauschen:  $e^{2i\varphi} = 1$ , der Phasenfaktor ist also entweder -1 oder +1.

In Bezug auf Teilchenvertauschung gibt es also nur 2 Teilchenklassen:<sup>35</sup>

- **Fermionen:**

Wellenfunktion antisymmetrisch gegen Teilchenvertauschung.

Benannt nach dem italienischen Physiker Enrico Fermi, 1901-1954, der 1926 die spätere Fermi-Statistik für Elektronen vorschlug.

Alle Teilchen mit halbzahligen Spin sind Fermionen.



- **Bosonen:**

Wellenfunktion symmetrisch gegen Teilchenvertauschung.

Benannt nach dem indischen Physiker Satyendra Nath Bose, 1894-1974, der die entsprechende Statistik 1924 für Lichtquanten vorgeschlagen hat.

Alle Teilchen mit ganzzahligen Spin sind Bosonen.



## 12.3 Teilchen ohne Wechselwirkung

Wir wollen ja auf Quantengase hinaus. In diesen ist die Wechselwirkung zwischen den Teilchen vernachlässigbar. Das bedeutet, der Hamiltonoperator ist additiv:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i, \quad (12.1)$$

wobei der  $i$ -te Summand ein Einteilchen-Hamilton-Operator ist, der nur auf die Koordinaten des Teilchens  $i$  wirkt. Das Einteilchenproblem sei gelöst, es gelte

$$\hat{H}_i \varphi_m(q_i) = \varepsilon_m \varphi_m(q_i). \quad (12.2)$$

Hier habe ich angenommen, daß alle Teilchen des Systems identisch sind, also alle den gleichen Einteilchen-Hamiltonian und damit auch das gleiche Energiespektrum mit den Quantenzahlen  $m$ <sup>36</sup> haben.

<sup>35</sup>Der Zusammenhang zwischen Vertauschungssymmetrie und Spin ergibt sich streng erst in der relativistischen Quantentheorie (Dirac 1926). Wenn man die Existenz eines solchen Zusammenhangs aber akzeptiert, bleibt eigentlich nur diese Möglichkeit. Wenn Teilchen mit halbzahligen Spin nämlich Bosonen wären, dann auch alle aus diesen zusammengesetzten Teilchen, auch solche mit ganzzahligen Spin (gerade Anzahl halbzahliger Spinteilchen). Also müßten dann alle Teilchen Bosonen sein.

<sup>36</sup>Wie immer bisher verbirgt sich hinter  $m$  in der Regel ein Satz mehrerer Quantenzahlen.

Wir bestimmen nun die Lösung von

$$\hat{H}\Psi(q) = E\Psi(q). \tag{12.3}$$

Da der Gesamthamiltonian (12.1) additiv ist, kann dies durch Separation der Variablen gelöst werden (s. QM-Skripte, Abschn. 5.4). Die resultierenden Wellenfunktionen sind zunächst Produkte von Einteilchen-Wellenfunktionen,  $\Psi = \varphi_{m_1}(q_1)\varphi_{m_2}(q_2)\cdots\varphi_{m_N}(q_N)$ . Das sind aber noch nicht die endgültigen Lösungen, weil sie im allgemeinen nicht die erforderliche Vertauschungssymmetrie haben. Jedoch sind die Energien

$$E = \sum_i \varepsilon_{m_i} \tag{12.4}$$

invariant gegen Teilchenvertauschung. Damit ist jede Linearkombination von Produktwellenfunktionen, die durch Teilchenvertauschung auseinander hervorgehen, wieder eine Lösung der Schrödingergleichung (12.3). Für jede Teilchensorte (Fermionen oder Bosonen) gibt es genau eine Linearkombination mit der richtigen Vertauschungssymmetrie, nämlich

$$\Psi(q) = A \prod_P \chi(P) \varphi_{m_1}(q_1)\varphi_{m_2}(q_2)\cdots\varphi_{m_N}(q_N). \tag{12.5}$$

Hier läuft  $P$  über alle Permutationen der Quantenzahlen  $m_1, m_2, \dots, m_n$ . Der Faktor  $\chi(P)$

$$\chi(P) = \begin{cases} \text{Fermionen:} & +1 \text{ wenn } P \text{ gerade} \\ & -1 \text{ wenn } P \text{ ungerade} \\ \text{Bosonen:} & +1 \end{cases} \tag{12.6}$$

sorgt für die rechte Vertauschungssymmetrie,  $A$  ist die Normierungskonstante.

### 12.3.1 Fermionen: Slater-Determinante und Pauli-Prinzip

Für Fermionen ist die Wellenfunktion offensichtlich gerade eine Determinante:

$$\text{Fermionen:} \quad \Psi(q) = A \begin{vmatrix} \varphi_{m_1}(q_1) & \varphi_{m_1}(q_2) & \cdots & \varphi_{m_1}(q_N) \\ \varphi_{m_2}(q_1) & \varphi_{m_2}(q_2) & \cdots & \varphi_{m_2}(q_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{m_N}(q_1) & \varphi_{m_N}(q_2) & \cdots & \varphi_{m_N}(q_N) \end{vmatrix} \quad \underline{\text{Slater-Determinante}} \tag{12.7}$$

In jeder Spalte taucht die gleiche Koordinate als Argument auf, während in einer Zeile gleiche Quantenzahlen auftauchen.

Sind 2 Sätze von Quantenzahlen  $m_i$  und  $m_j$  identisch, hat die Determinante 2 gleiche Zeilen und verschwindet.  $\Psi = 0$  ist keine erlaubte Wellenfunktion, also folgt das

**Pauli-Prinzip:**  
 In einem System wechselwirkungsfreier identischer Fermionen gibt es kein Paar von Teilchen, das in allen Quantenzahlen übereinstimmt.

Das Pauli-Prinzip ist also eine Konsequenz der Ununterscheidbarkeit identischer Fermionen. Es bedeutet, daß die Teilchen nicht unabhängig voneinander auf die Einteilchen-Zustände verteilt werden können. Sie bewegen sich also nicht völlig unabhängig, obwohl sie wechselwirkungsfrei sind.

Die Determinante wird auch null, wenn 2 Spalten gleich sind, also für gleiche Koordinaten eines Pairs von Fermionen. Es ist also unmöglich, 2 Fermionen mit gleichem Spin am gleichen Ort zu finden. Weil

die Wellenfunktionen in der Regel glatte Ortsfunktionen sind, bedeutet dies anschaulich, "Fermionen mit parallelem Spin gehen sich aus dem Wege". Dies ist eine weitere Manifestation dafür, daß die quantenmechanische Vertauschungssymmetrie dafür sorgt, daß sich selbst wechselwirkungsfreie Teilchen nicht unabhängig voneinander bewegen. Die Vertauschungssymmetrie induziert so etwas wie eine effektive Wechselwirkung zwischen den Fermionen. Das ist die sogenannte Austausch-Wechselwirkung. Diese bleibt auch bestehen, wenn – wie bei Elektronen – noch eine reale Wechselwirkung hinzukommt. Weil die elektrische Wechselwirkung zwischen gleichen Ladungen abstoßend ist, bedeutet das "sich aus dem Wege gehen" der Elektronen infolge Austauscheffekt eine Energieabsenkung, die sogenannte Austauschenergie, die in Atomen und Molekülen eine große Rolle spielt.

### 12.3.2 Bosonen

Für Bosonen gilt das Pauli-Prinzip nicht. Jeder Einteilchenzustand kann mit beliebig vielen Teilchen besetzt werden.

Die Ununterscheidbarkeit führt aber auch bei wechselwirkungsfreien Bosonen zu einer gegenseitigen Beeinflussung der Teilchen. Das soll für 2 Teilchen demonstriert werden.

Für 2 unterschiedliche Teilchen ist die Wellenfunktion das einfache Produkt  $\varphi_i(q_1)\varphi_j(q_2)$ , wenn beide Einteilchen-Wellenfunktionen normiert sind. Die Wahrscheinlichkeit, beide Teilchen mit den gleichen Koordinaten  $q_1 = q_2 = q$  zu finden ist proportional  $|\varphi_i(q_1)\varphi_j(q_2)|^2$ .

Die entsprechende Wellenfunktion von 2 identischen Bosonen in den Zuständen  $i$  und  $j$  ist das symmetrisierte Produkt

$$\Psi(q_1, q_2) = \frac{\varphi_i(q_1)\varphi_j(q_2) + \varphi_j(q_1)\varphi_i(q_2)}{\sqrt{2(1 + \delta_{ij})}}. \quad (12.8)$$

Wegen der Orthonormalität der Einteilchenwellenfunktionen ist der Normierungsnenner hier 2 für  $i = j$ , aber nur  $\sqrt{2}$  für  $i \neq j$ . Im letzten Fall ist deshalb die Wahrscheinlichkeit für beide Teilchen mit den gleichen Koordinaten  $q$  doppelt so groß wie für unterschiedliche Teilchen in den gleichen Zuständen. Sehr qualitativ kann man also sagen, Bosonen halten sich "gern" am gleichen Platz auf, während sich Fermionen lieber aus dem Wege gehen. Kein Wunder, daß sich ihre statistischen Eigenschaften voneinander unterscheiden.

## 12.4 Das Konzept des selbstkonsistenten Feldes

In den letzten Kapiteln der Vorlesung werde ich nur Quantengase betrachten, d.h. Fermionen- und Bosonensysteme ohne Wechselwirkung. Dazu reicht das eben gesagte.

In Atomen, Molekülen und daraus zusammengesetzten Stoffen hat man aber immer eine heftige Wechselwirkung, weil sie ja aus geladenen Teilchen bestehen. Trotzdem lassen sich viele Eigenschaften dieser Systeme mit Begriffen beschreiben, die aus der Welt nichtwechselwirkender Fermionen stammen. Dahinter steckt ein theoretisches Konzept, das für das Verständnis der Struktur der Materie so wichtig ist, daß ich es hier wenigstens ganz grob skizzieren möchte.

Wir betrachten ein beliebiges Molekül.<sup>37</sup> Die Atomkerne mit den Kernladungszahlen  $Z_k$  mögen sich an festen Orten  $\vec{R}_k$  befinden.<sup>38</sup> Die potentielle Energie eines Elektrons  $i$  im Feld der Kerne ist dann

$$V_K(\vec{r}_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_k|}, \quad (12.9)$$

wobei  $\vec{r}_i$  seinen Ort bezeichnet und  $\epsilon_0$  die Vakuum-Dielektrizitätskonstante ist.

Der Hamilton-Operator für ein einzelnes Elektron  $i$  im Molekül wäre

$$\hat{H}_i = - \frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} + V_K(\vec{r}_i), \quad (12.10)$$

dabei ist  $\Delta_i$  ist der Laplace-Operator in Bezug auf die Ortskoordinaten von  $i$ . Wir haben aber viele Elektronen. Deren Gesamt-Energie besteht aus der Summe der kinetischen und potentiellen Energien aller Elektronen plus die Energie ihrer Wechselwirkung. Entsprechend besteht der Hamilton-Operator des Vielelektronen-Systems aus der Summe aller  $\hat{H}_i$  und einem Anteil  $\hat{H}_{ee}$  für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i + \hat{H}_{ee} \quad \text{mit} \quad \hat{H}_{ee} = \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (12.11)$$

Das sieht eigentlich nicht so kompliziert aus. Jedoch, der Coulomb-Term koppelt jedes der  $N$  Elektronen mit jedem. Die Schrödingergleichung ist also eine partielle Differentialgleichung in der Dimension  $3N$ , die nicht durch Separation lösbar ist und deren Koeffizienten überdies noch Singularitäten besitzen (für  $\vec{r}_i = \vec{r}_j$ ).

Das Konzept des selbstkonsistenten Feldes basiert auf der Idee, das System wechselwirkender Elektronen möglichst gut durch wechselwirkungsfreie Elektronen in einem geeigneten effektiven Potential  $V^{eff}(\vec{r})$  zu approximieren. Der Vielteilchen-Hamiltonian dieses effektiven Systems

$$\hat{H}^{eff} = \sum_i \hat{H}_i^{eff} \quad \text{mit} \quad \hat{H}_i^{eff} = - \frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} + V^{eff}(\vec{r}_i) \quad (12.12)$$

ist dann wie (12.1) separabel und hat Slater-Determinanten aus effektiven Einteilchen-Orbitalen als Lösung. Wenn es also gelingt, ein solches effektives Potential zu finden, lassen sich die elektronischen Eigenschaften des Moleküls mit Einteilchen-Orbitalen und entsprechenden Energieschalen beschreiben.

Wie muß man das effektive Potential wählen?

Es gibt verschiedene Methoden. Hier nur die einfachste, das sogenannte Hartree-Potential. Es geht auf den englischen Physiker bzw. Numeriker Douglas Rayner Hartree, 1897-1958, zurück.



<sup>37</sup>Das kann auch ein einzelnes Atom sein oder ein ausgedehnter makroskopischer Körper.

<sup>38</sup>Mit Molekül- und Gitterschwingungen will ich mich hier der Einfachheit wegen nicht befassen.

Die Idee ist genial einfach. Angenommen man hat ein solches effektives Potential. Dann ist die zugehörige Näherungs-Wellenfunktion eine Slaterdeterminante aus Einteilchen-Orbitalen  $\varphi_i$ . Aus dieser kann ich den quantenmechanischen Mittelwert der Elektronendichte an jedem Ort  $\vec{r}$  im Molekül berechnen. Das ist einfach die Summe der Betragsquadrate der Orbitale,

$$n(\vec{r}) = \sum_i \sum_{\sigma} |\varphi_i(\vec{r}, \sigma)|^2. \quad (12.13)$$

Eine solche Elektronenverteilung erzeugt ein elektrostatisches Potential, das auf die Elektronen zurückwirkt, also zum Kernpotential hinzugefügt werden muß, wenn man die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wenigstens effektiv berücksichtigen will:

$$V_H^{eff}(\vec{r}) = V_K(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{e^2 n(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \quad \text{effektives Potential in Hartree-Näherung.} \quad (12.14)$$

Hier kommt nun die Selbstkonsistenz ins Spiel: der zweite Term des Potentials enthält die Dichte (12.13), welche aus Orbitalen resultiert, die ihrerseits Lösungen der Einteilchen-Schrödingergleichung mit genau diesem Potential sind. Das richtige effektive Potential muß also solche Orbitale erzeugen, die in (12.13,12.14) eingesetzt, dieses gleiche Potential wieder reproduzieren. Es muß mit sich selbst konsistent sein. Also selbstkonsistent.

Andere effektive Potentiale berücksichtigen neben dem mittleren elektrostatischen Elektronenpotential noch Beiträge von der Austausch-Wechselwirkung (Hartree-Fock) bzw. andere Korrelationseffekte (Dichtefunktional-Theorie). Die Selbstkonsistenzforderung bleibt aber immer die gleiche.

Im Zeitalter der Mikroprofessoren ist es möglich geworden, die entsprechenden Gleichungen auch für zunehmend komplexe atomare und molekulare Strukturen sowie Flüssigkeiten und feste Körper numerisch zu lösen. Letztlich macht man dabei nichts weiter, als zunächst ein geeignetes Start-Potential zu raten, dafür die Einteilchen-Schrödinger-Gleichung zu lösen (was oft schwer genug ist), aus den Lösungen die Dichten und daraus ein verbessertes effektives Potential zu berechnen und dann den ganzen Zyklus von vorn anzufangen. Die Praxis und inzwischen auch mathematische Arbeiten zeigen, daß dies irgendwann hin zum selbstkonsistenten Feld konvergiert.

Die Ergebnisse zeigen, daß das selbstkonsistente Feld eine hervorragende Näherung für viele grundlegende Eigenschaften solcher Fermi-Systeme ist.

Dabei kommt es gar nicht immer auf den wirklichen quantitativen Verlauf der Felder an, allein die Möglichkeit der Beschreibung des Vielteilchensystems durch Einteilchen-Orbitale und einfache Symmetrie-Überlegungen liefern wichtige qualitative Einsichten.

Bei Atomen z.B. hat das effektive Potential Kugelsymmetrie. Das bedeutet, die Struktur der Orbitale bleibt wie beim Wasserstoff, sie sind das Produkt aus einem Winkel- und einem Radialanteil. Der Winkelanteil ist der gleiche wie beim Wasserstoff, entsprechend die beiden Drehimpuls-Quantenzahlen  $l$  und  $m$ . Das selbstkonsistente Potential geht nur in die Radialgleichung ein und modifiziert den Zusammenhang zwischen Energie und Hauptquantenzahl  $n$ . Der Grundzustand des Atoms mit der Ordnungszahl  $Z$  ist im Rahmen der Methode des selbstkonsistenten Feldes eine Slaterdeterminante aus  $Z$  Orbitalen zu den energetisch tiefsten Einteilchen-Energien. Das liefert die Schalenstruktur der Atome.

Analog bei Festkörpern. Hier ist das effektive Potential aus Symmetriegründen gitterperiodisch. Die zugehörigen Orbitale sind entsprechend Blochfunktionen mit den zugehörigen Energiebändern  $E_{\nu}(\vec{k})$ . Der Grundzustand des Festkörpers<sup>39</sup> entsteht, indem je ein Elektronen in die energetisch tiefsten Bandzustände gesetzt wird.

Dieses Thema verdient eine Vorlesungsreihe für sich, wir kehren jetzt zu den wechswelwirkungsfreien Quantengasen zurück.

---

<sup>39</sup>in der Näherung des selbstkonsistenten Feldes

## 13 Quantengase

Unter bestimmten Bedingungen hängen die Eigenschaften eines Gases entscheidend davon ab, ob die Gasteilchen Fermionen oder Bosonen sind, man spricht dann von Quantengasen.

### 13.1 Fermi- und Boseverteilung

Wir betrachten ein Gas aus einer Sorte identischer Teilchen. Ganz ohne Wechselwirkung würde jedes Teilchen dauerhaft in einem der Einteilchen-Zustände  $m$  sitzen. Mit Wechselwirkung finden hin und wieder Stöße statt. Diese verteilen die Teilchen zwischen den Zuständen um. Dadurch kann sich ein Gleichgewicht einstellen. Die Häufigkeit der Stöße hängt von der Stärke der Wechselwirkung ab. Wir beschränken uns auf hinreichend schwache Wechselwirkung, so daß in jedem Zeitpunkt fast alle Teilchen in ihrem Einteilchenzustand sitzen und nur eine vernachlässigbare Minderheit gerade mit Stößen beschäftigt ist.

Wir greifen nun einen beliebigen Einteilchen-Zustand  $k$  mit der Energie  $\varepsilon_k$  heraus. Alle Teilchen in diesem einen Zustand bilden ein kleines Teilsystem des Gases. Durch die Stöße hat es schwachen Teilchen- und Energieaustausch mit dem riesigen Rest des Gases, der als ein Wärmebad und Teilchenreservoir wirkt.

Dies ist genau die in Kapitel 10 "Körper in Wärmebad und Teilchenreservoir" behandelte Situation. Entsprechend betrachten wir das großkanonische Potential des Teilsystems der Teilchen in Zustand  $k$ . Zu jeder Zahl  $N$  von Teilchen in diesem Zustand gibt es nur einen Mikrozustand dieses Teilsystems und dessen Energie ist gerade  $N \cdot \varepsilon_k$ . Damit läuft die  $m$ -Summe in (10.4) leer:<sup>40</sup>

$$\Omega_k = -kT \ln \mathcal{Z}_k = -kT \ln \sum_N \sum_m e^{\beta(\mu N - E_m(N))} = -kT \ln \sum_N e^{\beta(\mu - \varepsilon_k)N}. \quad (13.1)$$

Die weitere Auswertung unterscheidet sich für Fermionen und Bosonen.

Bei Fermionen läuft  $N$  wegen des Pauliprinzips nur über die Werte 0 und 1, also

$$\Omega_k = -kT \ln \left( 1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_k)} \right). \quad (\text{Fermionen}) \quad (13.2)$$

Bei Bosonen hingegen muß die geometrische Reihe bis  $\infty$  absummiert werden. Das konvergiert für  $\mu < \varepsilon_k$  und gibt

$$\Omega_k = +kT \ln \left( 1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_k)} \right). \quad (\text{Bosonen}) \quad (13.3)$$

Das gilt für jeden Einteilchen-Zustand  $k$ . Da diese statistisch unabhängig sind, erhält man das großkanonische Potential des gesamten Gases einfach durch Absummation über  $k$ :

$$\Omega = \sum_k \Omega_k = \mp kT \sum_k \ln \left( 1 \pm e^{\beta(\mu - \varepsilon_k)} \right) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Fermionen} \\ \text{Bosonen} \end{array} \right. \quad (13.4)$$

Die mittlere Teilchendichte im Gas wird damit

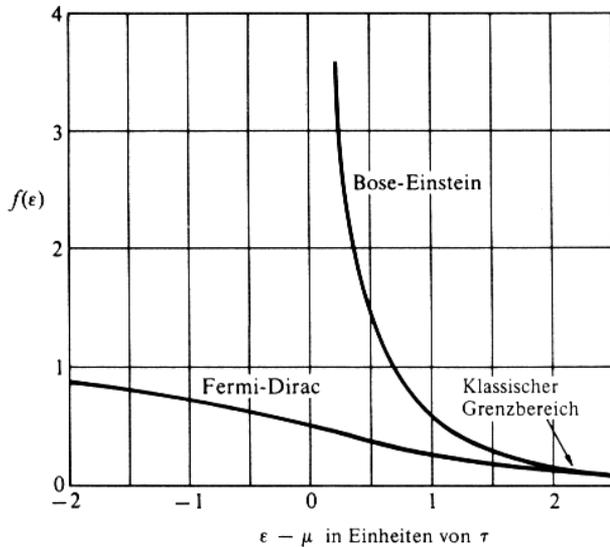
$$n := \frac{\langle N \rangle}{V} = -\frac{1}{V} \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \pm \frac{kT}{V} \sum_k \frac{\pm \beta e^{\beta(\mu - \varepsilon_k)}}{1 \pm e^{\beta(\mu - \varepsilon_k)}} = \frac{1}{V} \sum_k \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} \pm 1} = \frac{1}{V} \sum_k f_k. \quad (13.5)$$

<sup>40</sup>Ich gehe davon aus, daß niemand den Index  $k$  mit der Boltzmann-Konstante  $k$  verwechselt.

Die Beiträge der einzelnen Zustände  $k$  zur Gesamtteilchenzahl nennt man die Verteilungsfunktion

$$f_k = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_k - \mu)] \pm 1} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Fermi- oder auch Fermi-Dirac-Verteilung} \\ \text{Bose- oder auch Bose-Einstein-Verteilung} \end{array} \right. \quad (13.6)$$

Die beiden Verteilungsfunktionen unterscheiden sich nur durch das Vorzeichen der 1 im Nenner. Das ist ein kleiner Unterschied mit großen Konsequenzen.



Bei der **Fermiverteilung** ist dieses Vorzeichen positiv. Folglich ist der Nenner immer größer als 1 und es gilt  $0 \leq f_k \leq 1$ , wie für Fermionen zu erwarten.

Betrachten wir nun die Fermiverteilung als Funktion der Energien  $\varepsilon_k$ . Es gilt  $f_k \rightarrow 1$  für  $\varepsilon_k - \mu \rightarrow -\infty$  und  $f_k \rightarrow 0$  für  $\varepsilon_k - \mu \rightarrow \infty$ . Der Übergangsbereich zwischen 1 und 0 liegt um  $\varepsilon_k = \mu$  herum, wo  $f_k = 1/2$  ist und hat eine Breite von der Ordnung  $kT$ .

Im Limit  $T \rightarrow 0$  wird  $f_k$  eine Stufenfunktion. Alle Zustände mit  $\varepsilon_k < \mu$  sind dann mit genau einem Teilchen besetzt, alle mit  $\varepsilon_k > \mu$  sind leer. Die für  $T \rightarrow 0$  höchste besetzte Energie heißt Fermi-Energie  $\varepsilon_F$ .

Bei der **Boseverteilung** ist das Vorzeichen der 1 im Nenner negativ. Damit  $f_k$  für alle  $k$  positiv und endlich bleibt, muß gelten  $\mu < \min_k \varepsilon_k$ . Wenn  $\mu$  dicht unter dem Minimum der Energien ist, wird die Besetzung der tiefsten Zustände sehr groß.

Die beiden Verteilungsfunktionen werden in der Abbildung verglichen (aus dem Kittel [2]). Deutlich ist ihr unterschiedliches Verhalten für  $\varepsilon - \mu < kT$  zu sehen. Man nennt Gase entartet, bei denen wesentliche Beiträge zur Dichte aus diesem Bereich kommen. Es ist zu erwarten, daß sich Fermi- und Bosegasen in diesem Bereich unterschiedlich verhalten.

Im entgegengesetzten Grenzfall spielt die 1 im Nenner eine geringe Rolle, es gilt der

$$\text{klassische Grenzfall: } f_k \approx e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)} \quad \text{für Fermionen und Bosonen, falls } \varepsilon_k - \mu \gg kT. \quad (13.7)$$

In diesem Falle sind die mittleren Besetzungszahlen  $f_k$  der Einteilchenzustände klein gegen 1, sie genügen dem Boltzmannngesetz  $f_k \sim e^{-\beta\varepsilon_k}$  und es spielt keine Rolle, ob die Teilchen Fermionen oder Bosonen sind.<sup>41</sup>

Wir werden nun nacheinander wichtige Eigenschaften von entarteten Fermi- und Bosegasen diskutieren.

<sup>41</sup>Man könnte hier einwenden, daß wir in Kapitel 9 die Boltzmannverteilung  $w_m \sim e^{-\beta E_m}$  (9.1) für beliebige Körper im Wärmebad abgeleitet haben und nicht nur für irgendeinen Grenzfall. Stimmt fast, nur war dabei die Teilchenzahl  $N$  im Körper fest. Bei Körpern mit Teilchenaustausch ist der Gibbs-Faktor (10.1) zuständig, der ist allerdings nicht viel anders, in unserem Falle  $w_k(N) \sim e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)N}$ . Das ist die Wahrscheinlichkeit,  $N$  Teilchen im Zustand  $k$  zu finden. Das  $f_k$  ist eine ganz andere Größe, nämlich die mittlere Teilchenzahl  $\langle N \rangle_k = \sum_N N w_k(N)$  im Zustand  $k$ . Beide werden für  $\beta(\varepsilon_k - \mu) \gg 1$  aber annähernd gleich, weil dann der Beitrag von  $N = 1$  dominiert und gleichzeitig der Normierungsnenner in  $w_k(N)$  praktisch 1 ist.

### 13.2 Entartetes Fermigas: Fermi-Kugel

Wir betrachten  $N$  Teilchen mit halbzahligem Spin  $S$  in einem Würfel mit dem Volumen  $V = L^3$ .

Die Quantenzahlen der Einteilchenzustände sind  $k = (\vec{k}, s_z)$ . Hier ist  $\vec{k} = \frac{\pi}{L}\vec{n}$  der Wellenvektor mit natürlichem  $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z)$  und  $s_z$  die Spinquantenzahl, die die  $2S + 1$  ganzzahligen Werte  $-S, -S + 1, \dots, S$  annehmen kann. Die zugehörigen Energien sind  $\varepsilon_k = \varepsilon_0 + \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m = \varepsilon_0 + \vec{n}^2 E_V$  wo  $E_V = \hbar^2 / 8mL^2$ .

#### Limit $T \rightarrow \infty$

In diesem Limit ist das Gas für alle Dichten entartet. Es gilt

$$f_k = \begin{cases} 1 & \text{falls } \varepsilon_k < \mu \\ 0 & \text{falls } \varepsilon_k > \mu \end{cases} \quad (13.8)$$

$\mu$  ist in diesem Fall die Grenze zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen und wird auch als Fermienergie  $\varepsilon_F$  bezeichnet.

Für unser Gas mit  $\varepsilon_k = \varepsilon_0 + \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m$  bedeutet das, alle Zustände mit  $|\vec{k}| < k_F$  sind besetzt, wobei  $\hbar k_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$  der sogenannte Fermi-Impuls ist. Die besetzten Zustände füllen im  $\vec{k}$ -Raum also eine Kugel mit dem Radius  $k_F$ , die sogenannte Fermi-Kugel.

Wie groß ist der Radius der Fermikugel?

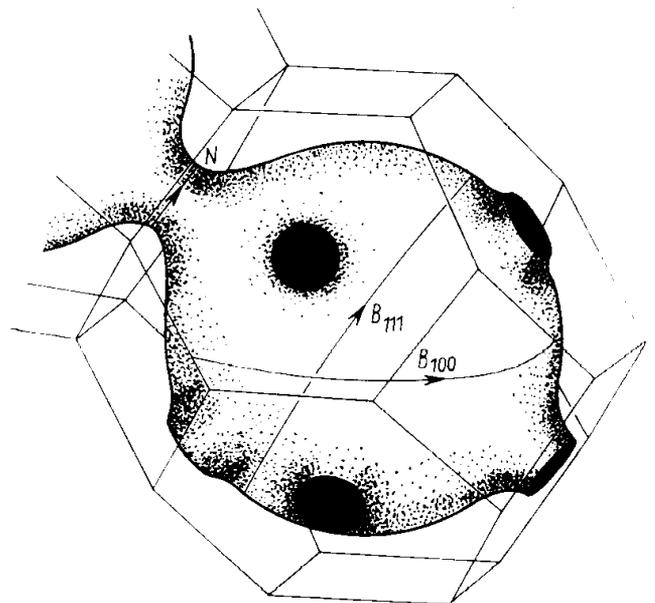
Das hängt von der Teilchendichte  $n = N/V$  ab. Es muß gelten

$$n = \frac{1}{V} \sum_k f_k \stackrel{T=0}{=} \frac{1}{V} \frac{1}{8} \sum_{\substack{\vec{n} \\ |\vec{n}| < k_F L / \pi}} \approx \frac{2S+1}{8V} \int_{|\vec{n}| < k_F L / \pi} dn = \frac{2S+1}{8V} \frac{4\pi}{3} \left( \frac{k_F L}{\pi} \right)^3 = \frac{2S+1}{6\pi^2} k_F^3.$$

mithin  $k_F = \left( \frac{6\pi^2}{2S+1} n \right)^{1/3}$  folglich  $\varepsilon_F = \varepsilon_0 + \frac{\hbar^2 (6\pi^2 / (2S+1))^{2/3}}{2m} n^{2/3}$  (13.9)

*Beispiel Metallelektronen:*

Für diese ist  $n \approx 10^{23} \text{cm}^{-3}$  und  $S = 1/2$ , das gibt  $\varepsilon_F - \varepsilon_0 \approx 8 \text{eV}$ . Bei Raumtemperatur ist das riesig gegen die thermische Energie  $kT \approx 0.025 \text{eV}$ . Damit sollten die Metallelektronen auch bei Raumtemperatur noch eine Fermikugel bilden, falls diese durch die Wechselwirkung mit den Atomrümpfen nicht zu sehr zerbeult wird. Die Abbildung zeigt die Fermifläche von Kupfer im  $\vec{k}$ -Raum. Sie ist tatsächlich fast eine Kugel. Bei anderen Metallen sind die Beulen größer, aber das führt hier zu weit.



**Entartungsbedingung**

Unter welchen Bedingungen ist das Gas bei endlichen Temperaturen entartet?

Per definitionem wenn wesentliche Beiträge zur Dichte aus Zuständen mit  $\varepsilon_k - \mu < kT$  kommen. Wir berechnen also die Dichte (13.5):<sup>42</sup>

$$\begin{aligned}
 n &= \frac{1}{V} \sum_k f_k = \frac{1}{V} \sum_{\vec{n}, s_z} \frac{1}{\exp[(\varepsilon_0 - \vec{n}^2 E_V - \mu)/kT] + 1} && \left| \text{die Spinsumme läuft leer, gibt Faktor } 2S + 1 \right. \\
 &= \frac{2S + 1}{V} \sum_{\vec{n}} \frac{1}{\exp[(\vec{n}^2 E_V + \varepsilon_0 - \mu)/kT] + 1} && \left| \begin{array}{l} E_V \sim 1/L^2 \ll kT \text{ für makroskopische } L. \text{ Damit} \\ \text{ändert sich der Summand ganz schwach mit } \vec{n}. \\ \text{Also Summe durch Integral über einen Oktanten} \\ \text{approximierbar. Also ein achtel des Integrals} \\ \text{über den ganzen Raum.} \end{array} \right. \\
 &= \frac{2S + 1}{8V} \int d^3 n \frac{1}{\exp[(\vec{n}^2 E_V + \varepsilon_0 - \mu)/kT] + 1} && \left| \text{Kugelschale der Dicke } dn \text{ als Volumenelement,} \right. \\
 &= \frac{(2S + 1)\pi}{2V} \int dn \frac{n^2}{\exp[(n^2 E_V + \varepsilon_0 - \mu)/kT] + 1} && \left| \begin{array}{l} \text{Neue Integrationsvariable } x = \frac{n^2 E_V}{kT} \\ \text{durch Substitution } n = \sqrt{xkT/E_V}, \quad dn = \\ \sqrt{kT/xE_V}/2 \end{array} \right. \\
 &= \frac{(2S + 1)\pi}{4V} \left( \frac{kT}{E_V} \right)^{3/2} \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{x}}{\exp[x + (\varepsilon_0 - \mu)/kT] + 1} && \left| \text{Einsetzen von } E_V = \hbar^2 \pi^2 / 2m \text{ gibt endgültig} \right.
 \end{aligned}$$

$$n = n_Q \mathcal{F}_{1/2}(\eta) \quad \text{mit} \quad \begin{cases} \eta = \frac{\mu - \varepsilon_0}{kT} \\ n_Q = (2S + 1) (m kT / 2\pi \hbar^2)^{3/2} \\ \mathcal{F}_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{x}}{\exp[x - \eta] + 1} \end{cases} \quad (13.10)$$

Die Funktion  $\mathcal{F}_{1/2}(\eta)$  heißt Fermi-Integral (der Ordnung 1/2).  $n_Q$  ist wieder die Quanten-Konzentration, diesmal des Fermigases.<sup>43</sup>

Bei gegebener Dichte  $n$  und Temperatur  $T$  ist (13.10) eine Gleichung zur Bestimmung von  $\mu$ .

Im klassischen Grenzfall  $\varepsilon_0 - \mu > kT$  bzw.  $\eta < -1$  ist die 1 im Nenner des Fermi-Integrals vernachlässigbar. Dann gilt  $\mathcal{F}_{1/2}(\eta) \approx e^\eta \ll 1$ . Also  $n = n_Q e^\eta \ll n_Q$ . Wenn also die Teilchendichte viel kleiner als  $n_Q$  ist, sollte sich das Gas klassisch verhalten. In der Tat gilt dann  $\eta = \ln(n/n_Q)$  bzw.  $\mu = \varepsilon_0 + kT \ln(n/n_Q)$ , was genau unserem früheren Resultat für das ideale Gas entspricht.

Damit können wir auch die Ausgangsfrage beantworten:

$$\boxed{\text{Ein Fermigas ist entartet, wenn } n > n_Q = (2S + 1) \left( \frac{m kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \begin{array}{l} \text{– hohe Dichten} \\ \text{– tiefe Temperaturen} \end{array}} \quad (13.11)$$

Für eine Diskussion des allgemeinen Falls reicht die Zeit nicht, man findet sie z.B. im Nolting [5].

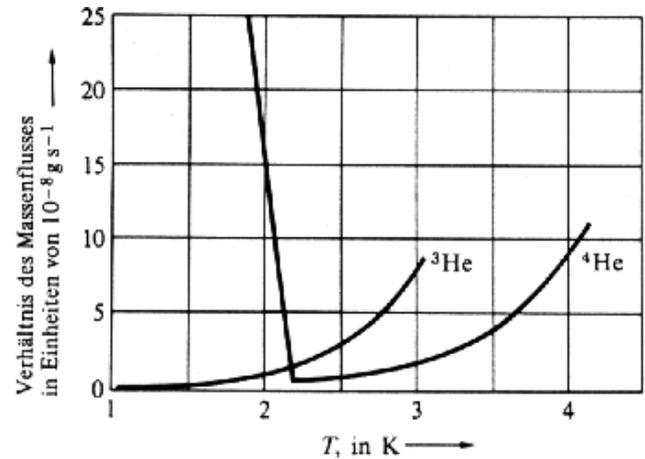
<sup>42</sup>Ich gehe wieder davon aus, daß der Leser die Dichte  $n$  links von den Quantenzahlen  $n$  rechts mühelos unterscheiden kann.

<sup>43</sup>Sie ist um den Faktor  $2S + 1$  größer als unsere frühere Definition (9.9), weil sich diese auf Teilchen ohne innere Freiheitsgrade bezog, während wir hier Teilchen mit  $2S + 1$  Einstellmöglichkeiten des Spins betrachten.

### 13.3 Entartetes Bosegas: Bose-Einstein-Kondensation

Der Fall  $T \rightarrow 0$  ist beim Bose-Gas trivial: alle Teilchen sitzen bei der tiefsten Energie  $\varepsilon_0$ .

Hauptphänomen eines entarteten Bosegas bei kleinen endlichen Temperaturen ist die sogenannte Bose-Einstein-Kondensation: ein makroskopischer Teil des Gases bleibt im Grundzustand  $\varepsilon_0$  sitzen. Bekanntestes Beispiel dafür ist das Helium-Isotop  ${}^4\text{He}$ , bei dem das bis zu einer kritischen Temperatur  $T_E$  von etwa 2.2K der Fall ist. Der Anteil der Flüssigkeit im Grundzustand  $\varepsilon_0$  verhält sich suprafluid, er hat keine Zähigkeit. Die Bose-Einstein-Kondensation äußert sich deshalb in einem drastischen Ansteigen des Durchflusses durch eine Kapillare unterhalb der kritischen Temperatur (s. Abbildung).



Die Bose-Einstein-Kondensation ergibt sich im Rahmen unserer Theorie wie folgt.

Wir betrachten Gasteilchen mit ganzzahligem Spin  $S$ . Für die Einteilchenzustände gilt das gleiche wie für die Fermionen. Alle Betrachtungen zur Berechnung der Teilchendichte sind eigentlich auch die gleichen – bis auf das andere Vorzeichen der 1 im Nenner der Verteilungsfunktion. Also müßte man die zu (13.10) analoge Formel

$$n = n_Q \mathcal{B}_{1/2}(\eta) \quad \text{mit} \quad \begin{cases} \eta = \frac{\mu - \varepsilon_0}{kT} \\ n_Q = (2S + 1)(m kT / 2\pi\hbar^2)^{3/2} \\ \mathcal{B}_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{x}}{\exp[x - \eta] - 1} \end{cases} \quad (13.12)$$

benutzen können. Für kleine Dichten  $n \ll n_Q$  kann auch hier die 1 im Nenner weggelassen werden und es ergibt sich natürlich der gleiche klassische Grenzfall wie bei den Fermionen.

Mit wachsender Dichte  $n$  steigt auch  $\mu$ , weil  $\mathcal{B}_{1/2}(\eta)$  eine monoton wachsende Funktion ist.

Allerdings ist sie nach oben beschränkt, sie erreicht bei 0 den Maximalwert (s. [2], S. 210, Formel (69))

$$\mathcal{B}_{1/2}(0) \approx 2.612. \quad (13.13)$$

Für positive  $\eta$  divergiert das Integral, diese sind aber auch physikalisch verboten, weil wegen des Vorzeichens der 1 im Nenner der Boseverteilung immer gelten muß  $\mu < \varepsilon_0$ .

Konsequenz: Bei gegebener Dichte  $n$  hat Formel (13.12) keine Lösung für Temperaturen kleiner als ein kritischer Wert

$$T_E = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left( \frac{n}{(2S + 1)\mathcal{B}_{1/2}(0)} \right)^{2/3}. \quad (13.14)$$

Sie muß dort falsch sein.

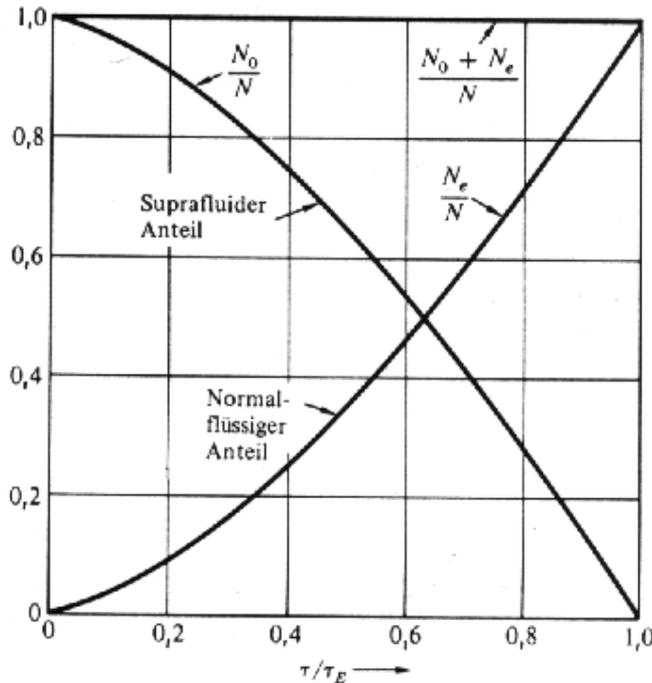
Lösung des Rätsels:

Beim Übergang von der Summe zur Integration ist der Grundzustand  $\varepsilon_0$  rausgefallen (der Integrand im Integral (13.12) verschwindet für  $x \rightarrow 0$ ). Bei Fermionen ist das ok, weil maximal ein Teilchen in diesem Zustand sitzen kann, das gegen die restlichen  $10^{23}$  nicht ins Gewicht fällt. Bei Bosonen können fast alle Teilchen im Grundzustand sitzen, ihre Vernachlässigung ist dann ein Fehler.

Man muß den Grundzustandsterm aus der Summe ziehen, bevor man zum Integral übergeht. Das gibt

$$n = n_0(\eta) + n_e(\eta) \quad \text{mit} \quad \begin{cases} n_0(\eta) = \frac{2S+1}{V} [\exp(-\eta) - 1]^{-1} & \text{Teilchen im Grundzustand} \\ n_e(\eta) = n_Q \mathcal{B}_{1/2}(\eta) & \text{Teilchen in höheren Zuständen.} \end{cases} \quad (13.15)$$

Die Eigenschaften eines makroskopischen Gases gegebener Dichte  $n$  und Temperatur  $T$  dürfen nicht vom Volumen abhängen. Wir können also getrost den sogenannten thermodynamischen Limes  $V \rightarrow \infty$  bei  $N/V = n = \text{const}$  betrachten. Es ist sinnvoll, dabei 2 Fälle zu unterscheiden:



- **Hohe Temperaturen  $T > T_E$**

Die Gleichung  $n_e(\eta) = n$  hat eine Lösung, die im thermodynamischen Limes zugleich (13.15) löst, weil der erste Term wegen des  $V$  im Nenner verschwindet. Es gilt also

$$n_0 = 0 \quad \& \quad n_e = n \quad \text{für } T > T_E \quad (13.16)$$

- **Tiefe Temperaturen  $T < T_E$**

In diesem Falle gilt  $n_e(\eta) \leq n_e(0) < n$ . Deshalb muß der Beitrag  $n_0$  endlich sein. Das geht im Limes  $V \rightarrow \infty$  nur, wenn zugleich  $\eta \rightarrow 0$ . Also

$$\begin{aligned} n_0 &= n - n_e(0) \\ &\quad \& \quad \text{für } T < T_E. \\ n_e &= n_e(0) \end{aligned} \quad (13.17)$$

Dies ist in dem Bild aus [2] grafisch dargestellt.

Unterhalb der kritischen Temperatur  $T_E$  liefert der Grundzustand  $\varepsilon_0$  einen vom Volumen unabhängigen endlichen Beitrag zur Teilchendichte. Das nennt man Bose-Einstein-Kondensation.

# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Phänomenologische Thermodynamik</b>	<b>2</b>
<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Temperatur (nullter Hauptsatz)</b>	<b>3</b>
2.1	Thermodynamisches Gleichgewicht . . . . .	3
2.2	Zustandsvariablen . . . . .	3
2.3	Präzisierung des Temperaturbegriffs . . . . .	4
2.4	Thermische Zustandsgleichung . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Erster Hauptsatz: Wärme als Energieform</b>	<b>6</b>
3.1	Formulierung 1 . . . . .	6
3.2	Alternative Formulierungen . . . . .	7
3.3	Kalorische Zustandsgleichung . . . . .	7
3.4	Anwendung auf wichtige Gleichgewichtsprozesse . . . . .	8
3.4.1	Isotherme Zustandsänderung ( $T = \text{const.}$ ) . . . . .	8
3.4.2	Adiabatische Zustandsänderung . . . . .	8
3.5	Wärmekapazitäten . . . . .	9
3.6	Der Carnot'sche Kreisprozeß . . . . .	10
<b>4</b>	<b>Zweiter Hauptsatz: Richtung thermodynamischer Prozesse</b>	<b>12</b>
4.1	Formulierung von Planck / Ostwald . . . . .	12
4.2	Irreversibilität . . . . .	12
4.3	Konsequenzen für den Wirkungsgrad . . . . .	14
4.4	Thermodynamische Temperatur . . . . .	14
<b>5</b>	<b>Entropie als weitere Zustandsgröße</b>	<b>15</b>
5.1	Entropie qualitativ . . . . .	15
5.2	Entropie quantitativ . . . . .	16
5.3	Entropie des idealen Gases . . . . .	16
5.4	Prinzip der Vermehrung der Entropie . . . . .	17
5.5	Anwendung: Gleichgewichtsbedingung . . . . .	19
5.6	Fundamentalrelation der Thermodynamik . . . . .	19

<b>6</b>	<b>Thermodynamische Potentiale</b>	<b>21</b>
6.1	Innere Energie $U(S, V, N)$ . . . . .	21
6.2	Freie Energie $F(T, V, N)$ . . . . .	22
6.3	Enthalpie $H(S, p, N)$ . . . . .	22
6.4	Freie Enthalpie $G(T, p, N)$ . . . . .	23
6.5	Extremaleigenschaften thermodynamischer Potentiale . . . . .	23
6.5.1	Geschlossenes <sup>44</sup> System im Wärmebad bei konstantem Volumen . . . . .	24
6.5.2	geschlossenes System im Wärmebad bei konstantem Druck . . . . .	24
<b>II</b>	<b>Statistische Thermodynamik</b>	<b>26</b>
<b>7</b>	<b>Abgeschlossene Systeme</b>	<b>26</b>
7.1	Makrozustand . . . . .	26
7.2	Mikrozustände . . . . .	26
7.3	Erreichbare Mikrozustände . . . . .	27
7.4	Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandes . . . . .	27
7.5	Statistisches Ensemble: mikrokanonische Gesamtheit . . . . .	28
7.6	Informationsentropie eines Makrozustandes . . . . .	29
7.7	Modellfall ideales Gas . . . . .	29
<b>8</b>	<b>Thermischer Kontakt: Temperatur &amp; Entropie</b>	<b>30</b>
8.1	Wahrscheinlichkeit einer Konfiguration . . . . .	30
8.2	Entropie . . . . .	31
8.3	Temperatur . . . . .	32
8.4	Druck und chemisches Potential . . . . .	34
8.5	Gesetz der Entropiezunahme . . . . .	34
8.6	Additivität der Entropie . . . . .	35
<b>9</b>	<b>Körper im Wärmebad</b>	<b>36</b>
9.1	Boltzmann-Verteilung $w_m(T)$ . . . . .	36
9.2	Mittelwerte: Kanonisches Ensemble . . . . .	36
9.3	Mittlere Energie $U(T, V, N)$ des Körpers im Wärmebad . . . . .	37
9.4	Energieschwankung $\Delta U$ des Körpers im Wärmebad . . . . .	37
9.5	Makroskopischer Körper im Wärmebad: Entropie und freie Energie . . . . .	39
9.6	Anwendung: Modellfall ideales Gas in Würfel $L^3$ . . . . .	39
<b>10</b>	<b>Körper in Wärmebad und Teilchenreservoir</b>	<b>42</b>
10.1	Großkanonisches Ensemble . . . . .	42

---

<sup>44</sup>geschlossen = kein Teilchenaustausch mit der Umgebung.

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	68
<b>11 Anwendung: chemisches Gleichgewicht – Massenwirkungsgesetz</b>	<b>48</b>
11.1 Bedingung für das Reaktionsgleichgewicht . . . . .	48
11.2 Massenwirkungsgesetz . . . . .	49
<b>12 Elemente der Vielteilchen-Quantentheorie</b>	<b>54</b>
12.1 Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen . . . . .	54
12.2 Zwei Teilchenklassen: Fermionen und Bosonen . . . . .	55
12.3 Teilchen ohne Wechselwirkung . . . . .	55
12.3.1 Fermionen: Slater-Determinante und Pauli-Prinzip . . . . .	56
12.3.2 Bosonen . . . . .	57
12.4 Das Konzept des selbstkonsistenten Feldes . . . . .	58
<b>13 Quantengase</b>	<b>60</b>
13.1 Fermi- und Boseverteilung . . . . .	60
13.2 Entartetes Fermigas: Fermi-Kugel . . . . .	62
13.3 Entartetes Bosegas: Bose-Einstein-Kondensation . . . . .	64